

RESUM

Aquest estudi analitza la capacitat antioxidant dels residus de l'alvocat i la borratja en maionesa. Prèviament es realitza una prova per trobar una formulació, el més similar a una maionesa comercial. Inicialment el contingut d'aquesta maionesa és de 27% de llet i 73% d'oli de gira-sol, que varia a mesura que avança l'estudi. Per aconseguir una millor consistència s'afegeix goma xantana (0,02%) i midó (0,1%), i sal (1%) per donar sabor. També s'analitzen dos tipus d'oli, de cànem i gira-sol, afegint-hi antioxidants.

De cadascun d'aquests experiments es mesura l'oxidació de les mostres. Per a l'oxidació primària s'utilitza el mètode del valor de peròxid i per a l'oxidació secundària s'apliquen els mètodes TBARS (Thiobarbituric Acid Reactive Substances) i p-anisidina, depenent del tipus de mostra. També s'analitza l'oxidació forçada amb el mètode DSC-OIT (Differential Scanning Calorimetry- Oxidative Induction Time).

En tots els experiments s'ha complert que la protecció a l'oxidació és proporcional a les concentracions dels antioxidants afegits. L'extracte de borratja protegeix menys que l'extracte d'alvocat, en la mateixa concentració.

En la maionesa amb llet i oli de gira-sol, el BHA (0,05%) protegeix 13 vegades més de l'oxidació que l'alvocat (0,3%) i aquest protegeix 1,5 vegades més la maionesa de l'oxidació que la mostra control.

En l'oli de cànem no s'han trobat diferències significatives entre mostres. En l'oli de gira-sol es comprova que el comportament de la mostra amb BHA (0,001%) és similar a la mostra amb alvocat (0,75%).

Les condicions idònies per dur a terme l'anàlisi de DSC han estat 130°C amb un flux d'oxigen de 100 ml/min i d'una duració de 120 minuts. S'han trobat diferències entre mostres, encara que aquestes són petites. L'ordre del grau d'oxidació de les mostres, de més a menys resistent, no correspon amb el que s'esperava ni amb el que s'ha trobat a través dels mètodes d'oxidació primària i secundària.

Aquest treball ha iniciat la utilització del DSC per a mesurar l'oxidació i ha obert un nou camí més ràpid, extrapolable a mesures industrials

Índex

RESUM	1
ÍNDEX	3
1. GLOSSARI	7
2. OBJECTIUS	8
3. INTRODUCCIÓ	9
3.1. Emulsions.....	9
3.1.1. Maionesa.....	9
3.1.2. Llet.....	13
3.1.3. Oli gira-sol.....	14
3.1.4. Oli de cànem.....	14
3.2. Antioxidants.....	15
3.2.1. Autooxidació.....	16
3.2.2. Factors que intervenen en l'oxidació dels lípids.....	16
3.2.3. Classificació dels antioxidants.....	17
3.2.4. Polifenols.....	18
3.2.5. Alvocat.....	22
3.2.6. Borratja.....	24
3.3. Additius Alimentaris.....	25
3.3.1. Estabilitzants.....	26
3.3.2. Espessants.....	26

3.3.3.	Goma xantana.....	26
3.3.4.	Midó de moresc.....	27
3.4.	Mètodes per determinar el grau d'oxidació.....	28
3.4.1.	Valor de peròxid.....	28
3.4.2.	TBARS.....	29
3.4.3.	p-anisidina.....	30
3.4.4.	DSC.....	30
3.5.	Estat actual de l'art.....	31
3.5.1.	Alvocat.....	31
3.5.2.	Borratja.....	32
3.5.3.	Maionesa.....	33
3.5.4.	DSC.....	34
4.	MATERIAL I MÈTODES	36
4.1.	Material i reactius.....	36
4.1.1.	Aparells i material.....	36
4.1.2.	Reactius.....	36
4.2.	Preparació extractes.....	37
4.3.	Proves de maionesa.....	37
4.3.1.	Proves de maionesa amb ou, rovell o rovell liofilitzat.....	38
4.3.2.	Proves de maionesa amb llet.....	38
4.3.3.	Proves de maionesa amb goma xantana.....	38
4.3.4.	Proves de maionesa amb midó de moresc pur i sal.....	39

4.3.5.	Proves de maionesa amb midó, xantana i sal.....	39
4.4.	Eliminació d'antioxidants naturals de l'oli de gira-sol.....	40
4.5.	Valors de peròxid.....	40
4.6.	TBARS.....	41
4.7.	P-anisidina.....	41
4.8.	DSC.....	42
5.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	43
5.1.	Experiments preliminars.....	43
5.1.1.	Formulació maionesa.....	44
5.1.2.	Proves d'oxidació primària (valor peròxid).....	49
5.1.3.	Mètode DSC.....	51
5.2.	Experiment 1.....	52
5.2.1.	Condicions de l'experiment.....	52
5.2.2.	Resultats.....	53
5.2.3.	Anàlisi estadística.....	55
5.2.4.	Ajust dels resultats de VP mitjançant un model matemàtic.....	57
5.2.5.	Millores.....	58
5.3.	Experiment 2.....	59
5.3.1.	Condicions de l'experiment.....	59
5.3.2.	Resultats.....	59
5.3.3.	Millores.....	67
5.4.	Experiment 3.....	67

5.4.1.	Condicions de l'experiment.....	67
5.4.2.	Resultats.....	68
5.4.3.	Anàlisi estadística.....	74
5.4.4.	Millores.....	76
5.5.	Experiment 4.....	76
5.5.1.	Condicions de l'experiment.....	76
5.5.2.	Resultats.....	77
5.5.3.	Anàlisi estadística.....	81
6.	COST DEL PROJECTE	85
6.1.	Reactius.....	85
6.2.	Aliments.....	86
6.3.	Material.....	86
6.4.	Amortització dels aparells.....	87
6.5.	Personal.....	88
6.6.	Total.....	90
7.	IMPACTE AMBIENTAL	91
	CONCLUSIONS	92
	AGRAÏMENTS	93
	BIBLIOGRAFIA	94

1. Glossari

BHA: Butilhidroxianisol.

DSC: Differential Scanning Calorimetry

EDTA: Etilè Diamina Tetra Acetat

Mili-Q: Aigua bidestil·lada.

OIT: Oxidative Induction Time

P-DSC: Pressurized Differential Scanning Calorimetry

TBA: Àcid tiobartuburic

TBARS: Thiobarbituric Acid Reactive Substances.

TCA: Àcid tricoloroacètic

VP: Valor de peròxid

2. Objectius

En aquest projecte hi ha dos objectius principals. El primer és la formulació de maionesa, només amb productes controlats, per avaluar-ne la variació en la velocitat d'oxidació al afegir-hi extractes de residus d'alvocat i borratja. L'altre és posar apunt el mètode DSC per avaluar el comportament de les diferents mostres en front de l'oxidació forçada en condicions de flux d'oxigen i trobar l'OIT (*Oxidative Induction Time*).

Es divideixen en els següents objectius parcials:

- Realitzar proves de formulació de maionesa, el més similar a una maionesa comercial.
- Analitzar la capacitat antioxidant dels extractes en les maioneses formulades.
- Determinar el grau de protecció en front de l'oxidació que exerceixen els extractes de alvocat i borratja.
- Fer una extensa recerca bibliogràfica per determinar l'estat actual de l'art en el DSC per mesurar la resistència a l'oxidació.
- Determinar la temperatura òptima per dur a terme l'oxidació de les mostres.
- Trobar les diferències entre dos tipus diferents d'oli.

3. Introducció

La degradació dels aliments pot ser, majoritàriament pels microorganismes o per oxidació. En aquest projecte es tractarà la segona causa, l'oxidació.

Per evitar aquest fenomen, la indústria alimentària afegeix additius alimentaris anomenats antioxidants. Actualment aquests provenen de la producció industrial, són de caire sintètic i s'estan estudiant ja que podrien tractar-se de compostos poc beneficiosos per a la salut humana. Per tant, s'ha de trobar una solució i s'està treballant en la substitució d'antioxidants sintètics per antioxidants naturals.

Els antioxidants naturals provenen, generalment, de plantes, de la seva fulla, flor, llavor, fruit. Del fruit, també se'n podria aprofitar la pell, les fulles o la llavor, les parts no consumibles-comestibles, que actualment són residus. Per tal d'aprofitar-los per l'elevat quantitat de compostos antioxidants, la metodologia més habitual és fer extractes i afegir-los com additius als aliments.

Les emulsions són un *food model* molt acceptat per avaluar la capacitat antioxidant dels residus. Aquest projecte es centrarà en els obtinguts de l'alvocat i la borratja.

3.1. Emulsions

Les emulsions són sistemes dispersos de dos líquids poc solubles o insolubles entre ells. Normalment, la fase dispersant és aigua i la dispersa l'oli, en aquest cas es parla d'emulsions oli/aigua (O/W, *oil/water*). Però també es pot donar el contrari, aigua dispersa en oli, emulsió w/o que seria el cas de la maionesa, la mantega i la margarina [Ordoñez et al. 1998].

3.1.1. Maionesa

La maionesa és de les salses més exteses arreu del món. Es tracta d'una emulsió oli/aigua, que conté un 70-80% d'oli i rovell d'ou. Els ingredients que acostuma a portar són oli, sal, vinagre o suc de llimona i rovell d'ou.

El *Codex Alimentarius* la defineix com a condiment en forma de salsa obtinguda mitjançant una emulsió d'oli o d'olis comestibles en una fase aquosa consistent en vinagre. El que produeix l'emulsió d'oli en aigua és el rovell d'ou. Els ingredients hauran de complir les normes del *Codex* per a l'oli i el vinagre. Els ous seran de gallina si l'etiqueta no diu el contrari. La maionesa ha de contenir almenys un 65% total de matèria grassa i rovell d'ou suficient per a emulsionar el producte.

El seu origen és motiu de debat, ja que s'atribueix tant a francesos com a menorquins. Diverses fonts confirmarien que la salsa maionesa va néixer antigament en aquesta illa balear, ja que demostra que n'hi havia constància escrita a mitjan segle XVIII anomenada sota el concepte d'“aioli bo’”. Tot i això, es va estendre pel món a través de la cuina francesa, que hi va tenir accés en conquerir l'illa, especialment per la fascinació per la salsa del duc de Richelieu.

La maionesa o maonesa és una salsa mare de la qual se'n deriven moltes altres com la salsa tàrtara i la salsa rosa.

El rovell d'ou actua com a emulsionant a la salsa, ja que conté lecitina. La sal i el vinagre o suc de llimona s'utilitzen com a condiment per a donar-li gust a la salsa.

La maionesa de rovell d'ou es considera una salsa amb alt contingut de colesterol. Aquest fet ha sigut un dels motius que han portat a substituir el rovell d'ou per a llet desnatada. Un altre problema que té aquesta emulsió és el deteriorament i estabilitat que es tractaran amb antioxidants i estabilitzants que s'explicaran amb més detall als apartats següents.

Les dosis màximes permeses d'additius en la maionesa pel *Codex Alimentarius* per a estabilitzadors és un 1g/kg de maionesa i antioxidants 240mg/kg de maionesa.

3.1.1.1. Preparació de la maionesa

Per a la realització de l'experiment es necessita preparar la maionesa que serà la mostra a analitzar. Per a fer aquest pas s'han consultat diversos articles bibliogràfics.

S'han trobat diferent maneres de realitzar maionesa.

Worrasincha et al. utilitzen la proporció dels ingredients següents: rovell d'ou pur 7,27%, vinagre (al 5% d'àcid acètic) un 8,72%, oli de soja 82,19%, sal 0.73%, mostassa 0,36%,

sucre 0,36% i pebre blanc molt 0,36%. I la seva preparació és la següent, primer es barregen el rovell d'ou i el vinagre, després la resta d'ingredients, excepte l'oli que s'afegeix a poc a poc remonent homogèniament amb un agitador a 1600 rpm durant 1 minut seguit de 2000 rpm durant 4 minuts [Worrasincha et al. 2006].

Li et al. fan servir una formulació diferent per a preparar la salsa a partir del procediment de l'anterior amb oli de soja 850g/kg, rovell d'ou 72g/kg, vinagre de sida al 8% 6g/kg i sal 73g/kg [Li et al. 2014].

Variant les proporcions dels ingredients es pot realitzar una emulsió amb rovell d'ou pur 7,25%, vinagre (al 5% d'àcid acètic) un 8,70%, oli de soja 70%, sal 1,1%, sucre 0,70 i aigua 7,25%. En aquest cas també s'afegeix un 0,1% de goma xantana per estabilitzar la salsa. Seguint els següents passos, primer es barregen el rovell d'ou i el vinagre, després s'afegeix la goma xantana i es barreja durant 2 minuts a la velocitat 4 de l'aparell amb què es realitza la mescla. L'oli s'afegeix lentament durant 10 minuts a una velocitat de 4 seguida d'una agitació addicional de 3 minuts més [Mun et al. 2009].

Kishk i Elsheshetawy utilitzen una manera diferent, amb oli de blat de moro i un ou sencer on les quantitats en percentatge són oli de blat de moro 70, ou sencer 19.1, sal 1,0, sucre 0.6, suc de llimona 1.6, 5.6 vinagre, mostassa 1.8, 0.3 i pebre blanc. La preparació es fa a terme barrejant l'ou amb el vinagre i després tots els altres ingredients usant una batedora a una sobre la velocitat de liquar durant 5 s. Llavors, l'oli s'afegeix al sistema de la velocitat "puré", un cop la mescla comença a augmentar el volum, s'apuja la velocitat gradualment fins a la de liquar durant 50 s. Finalment un cop afegits tots els ingredients s'homogeneïtzen a la velocitat de liquar durant 20 s [Kishk i Elsheshetawy. 2013].

Una altra recepta per a fer maionesa és substituint el rovell d'ou per la llet, en aquest cas de soja. Els ingredients en percentatge són llet de soja 10, oli de gira-sol 60, vinagre 7,5 (5% d'àcid acètic), sal 0,7, mostassa en pols 0,4, 4 de sucre, estabilitzants i emulsionant conjuntament entre un 0 i 0.36 i aigua 17.04. La maionesa es fa en un procediment de tres passos. En el primer pas es barreja la llet de soja i l'aigua, seguit de l'addició del sucre, sal, mostassa, i estabilitzadors (goma xantana i goma de guar). A continuació, s'afegeix una petita quantitat de l'oli total i es van barrejant entre uns 5 i 10 minuts. En el segon pas es tracta d'afegir el vinagre gradualment. En el tercer i últim pas, tracta d'afegir la resta d'oli mesclant-ho tot amb una batedora [Nikzade et al. 2012].

La recepta tradicional de la cuina catalana tracta de posar un ou sencer (rovell i clara) al got de la batedora, un polsim de sal i oli d'oliva suficient per a cobrir les ganivetes de la batedora. Es posa en marxa la batedora i quan la salsa estigui lligada, es va afegint la quantitat d'oli fins a obtenir la quantitat desitjada.

3.1.1.2. Composició maionesa comercial sense ou

Els ingredients que porta la maionesa comercial són: Aigua, oli vegetal (36%), sucre, midó modificat de morenc, vinagre de alcohol, salsa de mostassa (aigua, llavors de mostassa, vinagre de alcohol, sal, aromes, especíes), lactosa i proteïnes de llet, sal, clorur potàssic, suc de llimona concentrat, acidulant (àcid làctic), espessant (goma xantana), conservador (àcid sòrbic), pebre, emulgent (mono i diglicèrid de àcids grassos), antioxidant (E-385), colorant (beta-caroté).

On E-385: EDTA

La composició nutricional per 100 g de maionesa comercial:

Valor energètic	370 kcal
Proteïnes	0,82 g
Hidrats de carboni	7 g
Greixos	37 g
Saturats	5 g
Monoinsaturats	9 g
Poliinsaturats	21 g
Omega-3	2 g
Omega-6	19g
Sodi	0,25 g
Fibra	0,3 g

Taula 3.1 Composició nutricional de la maionesa comercial

3.1.2. Llet

La llet és una mescla homogènia d'un gran nombre de substàncies (lactosa, glicèrids, proteïnes, sals vitamines, enzimes) que es troben unes en emulsió (greix), algunes en suspensió i altres en dissolució (lactosa, vitamines hidrosolubles, proteïnes del sèrum, sals) [Ordoñez et alt. 1998].

La composició nutricional per 100 ml:

Valor energètic	34 kcal
Proteïnes	3,2 g
Hidrats de carboni	4,7 g
Sucres	4,7 g
Greixos	0,3 g
Saturats	0,18 g
Monoinsaturats	0,11 g
Poliinsaturats	0,013 g
Omega-3	0,003 g
Sodi	0,04 g
Calci	120 g

Taula 3. 2 Composició nutricional de la llet desnatada

Font: <http://www.ato.cat/llet-brick>

Autooxidació de la llet.

El procés de l'autooxidació del greix és una reacció química que afecta els àcids insaturats lliures o esterificats. Aquesta reacció depèn de l'oxigen, la llum i la calor. Els principals productes de reacció (hidroperòxids) no tenen olor, però són inestables i es degraden formant carbonils insaturats entre 6 i 11 carbonis, alguns alcohols i àcids. Les aromes resultants es coneixen com a ranci.

3.1.3. Oli gira-sol

L'oli de gira-sol és un oli vegetal que s'obté a partir de la premsa de les llavors de la planta *Helianthus annuus*. Aquest oli és de color groc intens.

El gira-sol (*Helianthus annuus*) és una planta herbàcia originària d'Amèrica, robusta i poc ramificada. Cal destacar-ne el fruit, la pipa, d'una mida entre 8 i 15 mm de longitud i de color negre i blanc.

La composició nutricional de l'oli de gira-sol per 100g

Valor energètic	900 kcal
Greixos	100g
Saturats	11g
Hidrats de Carboni	0g
Sucres	0g
Proteïnes	0g
Sal	0g

Taula 3.3 Composició nutricional de l'oli de gira-sol

3.1.4. Oli de cànem

L'oli de cànem s'obté del premsat de les llavors de cànem de les varietats *Cannabis sativa*. Aquest oli sense refinar és de color verd fosc.

El cànnabis (*Cannabis sativa*) és una planta herbàcia originària d'Àsia, alta i coberta de pèls. El fruit és de color blanc o verdós.

La composició nutricional de l'oli de cànem per 100 ml:

Valor energètic	858 kcal
Proteïnes	0g
Hidrats de Carboni	0g
Greixos	93g
Saturats	10g
Monoinsaturats	14g
Poliinsaturats	70g
Omega 3 àcid α-linoleic	16g
Omega 3 àcid steridonic	930 mg
Omega 6 àcid linoleic	53g
Omega 6 àcid γ-linoleic	3g
Omega 9 àcid oleic	13g

Taula 3.4 Composició nutricional de l'oli de cànem

3.2. Antioxidants

Els antioxidants són substàncies que es troben en alguns aliments o que ve s'afegeixen intencionalment en aquests per endarrerir l'oxidació. D'aquesta manera es manté el producte en condicions òptimes i sense variar les característiques sensorials.

També han de complir una sèrie de requisits: no han de provocar efectes fisiològics negatius, ni produir color a l'aliment al qual s'afegeixen, ni olors ni sabors anòmals; han de ser efectius a baixes temperatures, liposolubles i resistir els tractaments que s'apliquen als aliments, els quals han de protegir. A més a més han de ser fàcils d'obtenir, actius a baixes concentracions i econòmics.

La incorporació de l'antioxidant ha de fer-se al començament de l'oxidació, ja que si el contingut en peròxids és elevat, aquest efecte protector s'anul·la.

3.2.1. Autooxidació

Les reaccions d'autooxidació es desenvolupen amb tres passos, ja que és un mecanisme on intervien radicals lliures.

- Fase d'iniciació. En aquesta primera fase es formen radicals lliures a partir dels àcids grassos insaturats (RH) que es combinen amb l'oxigen obtenint peròxids lipídics.



- Fase de propagació (reacció en cadena). Es caracteritza per una certa acumulació de peròxids. És la fase en què s'oxiden la majoria dels lípids insaturats donant lloc a peròxids d'una forma paral·lela al consum d'oxigen gasos.



- Fase de terminació. En aquesta fase els radicals lliures procedents de la descomposició dels peròxids lipídics s'associen formant compostos no radicals de baixa massa molecular (aldehids, cetones, àcids grassos de cadena curta, etc.) que són els responsables de l'olor de *ranci*. A partir d'aquest moment, i si no existeixen més radicals per reaccionar amb l'oxigen, el procés es dona per finalitzat, sent necessari que es produeixi una nova reacció d'iniciació per tal que continuï l'oxidació.



3.2.2. Factors que intervien en l'oxidació dels lípids

- Quantitat d'oxigen present. Una atmosfera amb absència d'oxigen preveu l'oxidació.
- Composició del greix. El grau d'insaturació i el tipus d'àcid gras insaturat

influeix notablement en la reacció.

- Exposició a la llum. És un accelerador de les reaccions d'oxidació.
- Temperatura d'emmagatzematge. Com més alta sigui la temperatura, major velocitat de reacció es produirà.
- Naturalesa del material utilitzat en l'envasat dels aliments.
- Presència d'agents pro- i antioxidants de manera natural. Sent prooxidants els metalls i les traces de greix oxidades [Ordoñez et alt. 1998].

3.2.3. Classificació dels antioxidants

Els antioxidants es classifiquen en:

- *Sintètics*. Els antioxidants sintètics més utilitzats són els compostos fenòlics com el hidroxianisol butilat (BHA), l'hidroxitoluè butilat (BHT), la butilhidroquinona terciària (TBHQ) i els esters d'àcid gàl·lic. Aquets contenen substitucions alquílques per millorar la seva solubilitat en greixos i olis. L'ús d'aquests antioxidants està limitat a 0,02% del contingut d'oli o greix de l'aliment.
- *Naturals*. Són aquelles substàncies que tenen o poder ser extretes de les plantes, microorganismes, fongs o teixits d'animals. La majoria són composts fenòlics, els quals tenen com a grups principals els tocoferols, els flavonoides i els àcids fenòlics.

Els tocoferols i tocotrienols són el grups d'antioxidants més coneguts i utilitzats. Cadascuna d'aquestes famílies està formada per quatre isòmers (α -, β -, γ - i δ -) formants un total del vuit tocoferols. Es troben presents, pràcticament, en tots els aliments, com a mínim com a traça. Actuen com a antioxidant donant un hidrogen del grup hidroxil al radical peroxil.

Els flavonoides són un gran grup de substàncies fenòliques d'origen vegetal que es caracteritzen per tenir un esquelet carbonat tipus $C_6-C_3-C_6$. L'estructura bàsica té dos anells aromàtics units per una cadena alifàtica de tres àtoms de carboni. Aquestes substàncies es troben en tots els teixits de les plantes. Els flavonoides poden actuar com antioxidants per captació de radicals lliures gràcies als grups hidroxils lliures.

Els àcids fenòlics com el p-hidroxibenzoic, 3,4-dihidroxibenzanoic, vaníl·lic, siringic p-cumàric, cafeic, ferulic, sinapic, clorogènic, rosmarinic es troben en el regne vegetal. La posició dels grups hidroxil i el grau de hidroxilació determina

l'activitat antioxidant dels àcids fenòlics. [Pokorny et alt. 2005]

També es poden classificar en tres categories:

- *Antioxidants del tipus I.* Aquest grup està format per aquelles substàncies capaces d'interrompre la cadena radicalària cedint un hidrogen a un radical lipídic lliure i quedant ells en forma de radical. Com a conseqüència, disminueix el número de radicals lliures, decreix la velocitat d'oxidació i s'allarga el període d'inducció. Són considerats d'aquest tipus només els compostos fenòlics que produeixen quinones. Formen part d'aquest grup: esters de l'àcid gàl·lic (GP), terbutilhidroquinona (TBHQ), butilhidroxianisol (BHA) i butilhidroxitoluè (BHT).
- *Antioxidants del tipus II.* Agrupa als compostos que actuen impedit o disminuint la formació de radicals lliures; els més utilitzats són agents quelants dels metalls com el EDTA (àcid etilen-diamino-tetracètic), poc utilitzat, o l'àcid cítric. La seva acció depèn del pH i de la temperatura, ja que aquests paràmetres són els que governen l'estabilitat dels complexos formats. També s'inclouen altres substàncies com intercanviadors d'ions, aminoàcids i fosfats.
- *Antioxidants del tipus III.* En aquest grup s'inclouen els procediments físics que protegeixen els aliments de l'oxidació; es basen en el control del contingut d'oxigen, de la humitat relativa i de la temperatura. Per evitar el contacte de l'aliment amb l'oxigen, s'utilitza l'envasat al buit o en atmosferes de nitrogen, CO₂ o mescles de gasos inerts en un material impermeable a l'oxigen. També és important evitar l'absència d'aigua en aliments deshidratats o tenir valors d'activitat d'aigua de 0,2, en què la velocitat d'oxidació és baixa. Es recomana protegir els aliments oxidables de la llum, ja que aquesta catalitza les reaccions d'iniciació [Ordoñez et alt. 1998].

3.2.4. Polifenols

Els polifenols o els compostos fenòlics presenten un anell benzè hidroxilat en totes les seves estructures moleculars on es poden incloure grups funcionals com esters, metil esters i glicòsids entres d'altres [Martínez-Valverde et alt. 2000].

Les diferents famílies de compostos fenòlics es caracteritzen principalment pel nombre de carbonis del seu esquelet bàsic molecular.

Els compostos fenòlics comprenen des de molècules simples com els àcids benzoics fins a polímers complexos com les lignines. Dins de cada família, el nombre de compostos fenòlics existents serà més o menys variat. Els compostos fenòlics estan presents en tot el regne vegetal i les seves quantitats i tipus varien en funció de l'espècie, la varietat, la part del vegetal (fruits, llavors, brots, fulles...), etc.

En els aliments, els compostos fenòlics habitualment es presenten conjugats amb sucres (glucosa, galactosa, arabinosa, ramnosa, xilosa o els àcids glucurònic i galacturònic). També poden unir-se a àcids carboxílics, àcids orgànics, amines i lípids.

A continuació, es descriuen breument els principals grups de compostos fenòlics.

Àcids fenòlics

Els àcids fenòlics són abundants en els aliments. Els més freqüents són l'àcid cafeic, i l'àcid ferúlic.

Es poden diferenciar dos grups principals d'àcids fenòlics:

- Els àcids benzoics o derivats de l'àcid hidroxibenzoic. Tenen una estructura bàsica C6-C1. Els principals són l'àcid gàl·lic, salicílic, p-hidroxibenzoic, protocatecúnic, vaníl·lic i siríngic. Aquests quatre últims es consideren universals ja que formen part de les lignines. Generalment, es presenten en forma conjugada als vegetals, tot i que poden ser detectats en forma lliure en determinades fruites, els quals s'alliberen en el processament.
- Els àcids cinàmics o derivats de l'àcid hidroxicinàmic. Es troben en forma conjugada en matèries vegetals, tant aliments com begudes. Els més comuns són l'àcid cafeic, ferúlic, sinàpic i p-cumàric. Un dels conjugats més freqüents a les fruites és l'àcid clorogènic, que resulta de l'esterificació dels àcids cafeics i quínic. Així, l'àcid cafeic, lliure o esterificat, constitueix l'àcid fenòlic més abundant en moltes fruites [Manach et al. 2004].

Tanins hidrolitzables

Els tanins hidrolitzables provenen de l'esterificació dels àcids gàl·lic i el·làgic.

Es distingeixen 2 grups principals:

- Els galotanins. Freqüentment trobats en fruites com el mango.

- Els elagitanins. Característics de fruites del bosc com la maduixa o la móra.

El processat d'aquestes fruites incrementa el contingut en àcid el·làgic lliure, arribant fins i tot a doblar el contingut present en fruita fresca [Amakura et al. 2000].

Estilbens

Els estilbens tenen un esquelet bàsic de 14 carbonis agrupats de la manera següent: C6-C2-C6 i la seva distribució en aliments vegetals no és molt àmplia. Els estilbens amb major interès nutricional són el resveratrol (3,5,4'-trihidroxiestilbè) i el piceido (resveratrol-3-O- β -D-glucòsid), presents en raïms i vins.

Flavonoides

Els flavonoides constitueixen el grup de compostos fenòlics més diversos i àmpliament distribuït als vegetals (fruites i verdures). La seva estructura bàsica (2-Fenil- γ -cromona) consta de dos grups fenil (A i B) units per un pont de tres carbonis que forma un anell heterocíclic oxigenat (anell C) [Manach et al. 2004]. En funció dels graus d'oxidació i insaturació de l'anell heterocíclic, es poden diferenciar diverses classes de flavonoides, i dins de cada una d'elles es poden establir diferències en base a la naturalesa i nombre dels substituents units als anells.

Els flavonoides es troben sovint hidroxilats a les posicions 3, 5, 7, 3', 4' i 5'. La presència o absència d'un grup hidroxil unit a la posició 3 determina la subdivisió en dues classes principals de flavonoides: els 3-hidroxi flavonoides (flavanols, flavonols, flavanonols, flavan-3,4-diols o leucoantocianidines, antocianidines, proantocianidines i tanins condensats) i els flavonoides no hidroxilats en posició 3 (flavones, isoflavones i flavanonas).

La majoria dels teixits de la planta poden sintetitzar flavonoides, que es presenten en forma de glucòsids solubles en aigua a les fulles i fruites utilitzades a l'alimentació humana. Les aglicones dels flavonols i flavones no es troben al vegetal fresc, però es poden presentar com a conseqüència del processat. Els sucres predominantment s'uneixen al nucli del flavonoide mitjançant l'enllaç beta-glicosídic, preferentment en la posició 3, tot i que les unions es poden produir en altres posicions. S'han identificat més de 80 sucres diferents units a flavonoides, monosacàrids, disacàrids, trisacàrids i inclús tetrasacàrids (Hollman and Arts 2000). Els sucres més comuns són glucosa, galactosa, ramnosa, arabinosa, xilosa i àcid glucorònic [Manach et al. 2004].

Els principals flavonols són: quercitina, kaemferol, myrcetina i isoramnetina [Hollman and Arts 2000] i alguns dels seus glicòsids (quercetina-3-O-rhamnosilglucòsid) i la hiperina (quercetina-3-O- β -D-galactopiranosido) [Robards et al. 1999].

Els flavanols predominants són la *catequina* i el seu isòmer epicatequina, la galocatequina i el seu isòmer epigalocatequina, i els èsters amb àcid gàl·lic en posició 4 com el galat d'epicatequina i el galat d'epigalocatequina. Algunes fonts de flavanols a la dieta són el té, les fruites, les llegums i vins negres [Hollman and Arts 2000].

3.2.4.1. Quantificació de l'activitat antioxidant

En el grup de recerca en què s'ha dut a terme el projecte ja han estat quantificats els extractes de residu d'alvocat i borratja amb diferents mètodes de mesurar la capacitat antioxidant. Es comenten alguns dels diversos mètodes que es duen a terme en aquests casos.

La quantificació de l'activitat antioxidant d'alguns aliments o extractes dona informació referent a l'efecte sinèrgic que es pot produir a causa de les interaccions de diferents espècies antioxidants, les quals són presents. Aquesta capacitat antioxidant normalment és superior a la suma de les capacitats antioxidants de les espècies individuals que la componen.

Existeixen diversos mètodes de mesura de l'activitat antioxidant total. Aquests mètodes es poden basar en diversos procediments, com és la captació o captura de radicals lliures generats ($O_2^{\cdot-}$, $\cdot OH$, ROO^{\cdot} , $ONOO^{\cdot}$, etc.), reducció d'ions metàl·lics com el Fe^{3+} o el Cu^{2+} [Sánchez-Moreno 2002; Schlesier et al. 2002; Prior et al. 2005], o bé la mesura dels polifenols totals continguts en la mostra pel mètode de Folin-Ciocalteu.

Mètode de Folin-Ciocalteu

Aquest assaig és un dels més utilitzats durant molts anys per mesurar el contingut de compostos fenòlics totals en productes naturals, tot i tenir un mecanisme de reacció redox bàsica [Prior et al. 2005]. La variació actual d'aquest mètode ha estat efectuada per Singleton i Rossi (1965) d'un mètode inicial dissenyat per a la determinació de la tirosina, que estava basat en l'oxidació dels fenols per un reactiu de molibdè i wolframi.

L'oxidació dels fenols presents a la mostra causa l'aparició d'una coloració blavosa que presenta un màxim d'absorció a 765 nm i que es quantifica per espectrofotometria.

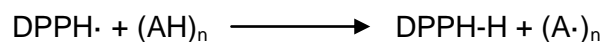
en base a una recta amb un patró, per exemple, d'àcid gàl·lic.

Es tracta d'un mètode senzill, precís i sensible, però tot i així pateix nombroses variacions quan és aplicat per diferents grups d'investigació, bàsicament relatiu als volums utilitzats de la mostra, concentració de reactius, temps i temperatures d'incubació.

Així, quan s'avaluen les propietats antioxidants d'aquests aliments, l'anàlisi de fenols totals constitueix un mètode complementari a l'anàlisi cromatogràfica dels principals grups de compostos fenòlics que caracteritzen a cada varietat de fruita o verdura, a la vegada que proporciona informació valuosa a l'hora de seleccionar varietats amb major potencial antioxidant.

Assaig DPPH

L'assaig DPPH permet avaluar l'activitat de compostos específics o extractes utilitzant el radical lliure estable 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH·) en una solució de metanol. La reducció del DPPH es controla per la disminució en l'absorbància a una longitud d'ona característica. En la seva forma de radical lliure, el DPPH absorbeix a 515 nm i quan pateix reducció per un antioxidant, aquesta absorció desapareix. En conseqüència, la desaparició del DPPH· proporciona un índex per a estimar la capacitat del compost de prova per atrapar els radicals. El model que explica l'activitat d'un compost com antiradical s'exemplifica amb la següent equació [Brand-Williams et al. 1995].



On AH és un antioxidant que actua com antiradical donant àtoms d'hidrogen, obtenint com a resultat radicals amb estructures moleculars estables que detindran la reacció en cadena, com és el cas dels fenols. El nou radical format (A) pot interactuar amb un altre radical per formar molècules estables (DPPH-A, A-A). La reacció entre el DPPH· i un compost depèn de la conformació estructural del mateix. És per això que les comparacions quantitatives no són sempre apropiades [Brand-Williams et al. 1995].

3.2.5. Alvocat

3.2.5.1. Característiques

L'alvocat és el fruit de l'alvocater (*Persea americana*) originari de l'Amèrica central. És un arbre de la família de les lauràcies, com el llorer. Hi ha fins a 400 varietats. Aquest arbre

pot arribar a uns 20 metres d'alçada, encara que pel seu cultiu només es deixa créixer fins als 5 metres. Les seves flors són petites i de color verd i el seu tronc és grogós.

El fruit, l'alvocat, té forma de pera i és de color verd oliva. Té una pell rugosa, una polpa verda grogosa i un pinyol molt gran si es compara amb altres fruites.

La llavor té com a principals compostos antioxidants les procianidines, incloent catequina, epicatequina, identificades utilitzant HPLC. Aquest estudi suggereix que les llavors i les closques d'alvocat, deixalles industrials de processament d'alvocat, es poden aprofitar com a font d'antioxidants. [Wang et alt. 2010]

3.2.5.2. Composició

El component principal és l'aigua, i el següent els greixos, el que fa que aquesta fruita tingui un alt valor calòric, respecte altres fruites. A més té baix contingut d'hidrats de carboni.

Pel que fa els greixos la majoria són monoinsaturats; el 72% del total de greixos és àcid oleic. És ric en minerals com el potassi, el magnesi i pobre en sodi. Destaca el seu contingut de vitamina E (antioxidant) i d'altres vitamines hidrosolubles com la B6. o piridoxina.

Composició nutricional de la polpa d'alvocat en 100 grams:

Valor energètic	134,3 cal
Greixos	13,8
Hidrats de Carboni	1,3 g
Fibra	2,4 g
Potassi	320 mg
Magnesi	18 mg
Provitamina A	119µg
Vitamina C	4 mg
Àcid fòlic	8 µg
Piridoxina	0,3 mg

Taula 3.5 Composició nutricional de l'alvocat

Font: <http://frutas.consumer.es/aguacate/>

3.2.6. Borratja

La borratja és la planta més representativa de la família de les boraginàcies, plantes que solen tenir la tija i les fulles cobertes de pèls.

Té un aspecte característic, és una successió de tiges subjectes al peduncle en forma de penca, que acaba en unes fulles ovalades. La tija i les fulles d'aquesta verdura estan totalment cobertes per uns pelets llargs, estarrufats, aspres i molestos al tacte. És una planta d'alçada fins a 60 cm. Tant les fulles com la tija són de color verd.

La borratja és una planta humil i poc coneguda, és originària de l'Europa mediterrània. Creix de manera silvestre i es reconeix amb facilitat pels pèls que cobreixen les seves tiges i les fulles, així com per les flors de color blau, rosat o blanc que forma la planta.

El nom de borratja deriva del llatí *borra*, que significa "pèl", referent a la quantitat de pèls que cobreix tota la planta. Una altra versió és que el nom d'aquesta verdura procedeix de l'àrab *abu rash*, que significa "pare de la suor", en referència a les propietats sudorífiques de la planta, en particular de les seves flors.

En l'antiguitat s'utilitzava com a remei contra la febre, per l'efecte sudorífic i depuratiu.

Actualment, en països com França i Itàlia la borratja es considera una verdura de luxe. Tot i que a Espanya és una verdura desconeguda majoritàriament. La zona de la ribera de l'Ebre al seu pas per Navarra i Aragó és on es concentra la seva producció.

3.2.6.1. Composició

La borratja destaca pel seu baix valor energètic ja que l'aigua és el seu major component.

Cal destacar el seu contingut en vitamina C i de provitamina A (betacarotè), ambdues reconegudes per la seva acció antioxidant. També té quantitats importants de potassi, calci, sodi i ferro, i amb menys contingut conté magnesi, zinc i fòsfor.

A més a més, la planta conté mucíl·lags, un tipus de fibra, la qual té significatives quantitats de flavonoides i tanins, substàncies responsables de diverses propietats medicinals que se li atribueixen a la borratja.

Composició nutricional de borratja de la part comestible en 100g:

Valor energètic	21 kcal
Aigua	93 g
Hidrats carboni	3,1 g
Fibra	0,9 g
Potassi	470 mg
Calci	93 mg
Ferro	3,3 mg
Magnesi	52 mg
Vitamina C	35 mg
Àcid fòlic	13 µg
Vitamina A	420 µg

Taula 3.6 Composició nutricional de la borratja

Font: <http://verduras.consumer.es/documentos/hortalizas/borrajaintro.php>

3.3. Additius Alimentaris

Els additius alimentaris s'utilitzen per realçar el sabor, la textura, la vida útil i les propietats nutricionals dels aliments. Per tant, són substàncies que s'afegeixen conscientment als aliments amb un propòsit tècnic específic. Es classifiquen depenent de la funció que realitzen; una classificació pot ser: estabilitzants, espessidors, gelificants, antiaglutinants, agents de glacejat, gasos d'envasat i propel·lents. Només es consideren additius les substàncies que normalment no formen part del propi aliment o no són un ingredient característics.

A la UE, hi ha tres directives que estableixen: la llista d'additius l'ús està autoritzat (excloent tots els altres), els productes alimentaris en els que poden utilitzar i els nivells màxims permesos. Els additius aprovats com assegurances per a ús alimentari es designen amb un nombre precedit per la lletra E (E d'Europa), que és una manera pràctica i senzilla d'etiquetar els additius permesos per a tots els idiomes de la UE.

En aquest treball només es farà referència als estabilitzants i espessants, ja que han estat emprats en la formulació de la maionesa.

3.3.1. Estabilitzants

Els estabilitzants s'utilitzen en molts aliments que contenen combinacions d'oli i aigua (emulsions). Aquestes emulsions es formen utilitzant unes substàncies anomenades emulsionants o estabilitzants, que fan possible la formació d'una mescla homogènia de l'aigua i l'oli. Aquest additiu alimentari s'utilitza en productes com la maionesa, els amaniments per a amanida i els gelats per evitar que les emulsions es separin, contribuint a mantenir les propietats físiques i de textura dels aliments.

Exemples d'aquest additiu són la goma garrofi (E410) i els alginats (E400-404).

3.3.2. Espessants

Els espessants s'afegeixen als aliments líquids per augmentar la seva viscositat. La majoria contenen carbohidrats fan que els líquids s'espesseixin en escalfar quan els grànuls de midó dels quals es componen els carbohidrats absorbeixen l'aigua i augmenten de mida. Aquest procés fa que el grànul de midó atrapi les molècules d'aigua, espessint l'aliment. Aquest additiu s'afegeix en una àmplia varietat de productes com salses i brous de carn.

3.3.3. Goma xantana

La goma xantana (E-415) va ser un dels primers polisacàrids obtinguts mitjançant biotecnologia. La xantana és un espessant sintètic i gelificant. S'obté de la fermentació de la glucosa extreta del morenc, blat, lactosa o soja amb bacteris de la família Xanthomonas, que es troben en vegetals crucífers com la col i la coliflor.

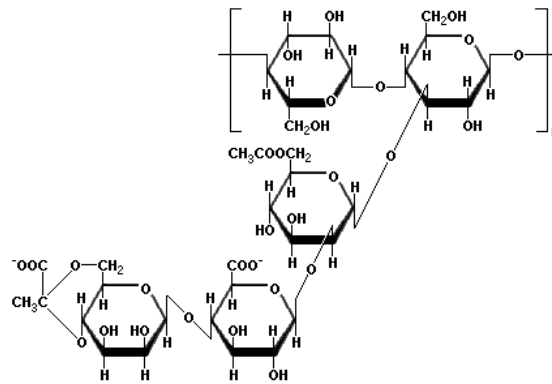
La goma xantana s'usa com a espessidor per a salses, per prevenir la formació de cristalls de gel en els gelats, i com a substituïts de greix amb poques calories.

La goma xantana freqüentment es barreja amb la goma guar perquè la viscositat de la combinació és major a la de les gomes usades soles.

Estructura

La goma xantana és un polisacàrid amb un esquelet de β -D-glucosa. Cada segona unitat de glucosa està connectada a un trisacàrid de manosa, àcid glucurònic, i manosa. La

manosa més propera a la cadena principal té un ester d'àcid acètic en el carboni 6, i la manosa final del trisacàrid té un enllaç entre els carbonis 6 i 4 al segon carboni d'un àcid pirúvic.



Imatge 1. Estructura de la goma xantana

Font: <http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohidratos2.html>

Composició nutricional de la goma xantana per cada 100 grams:

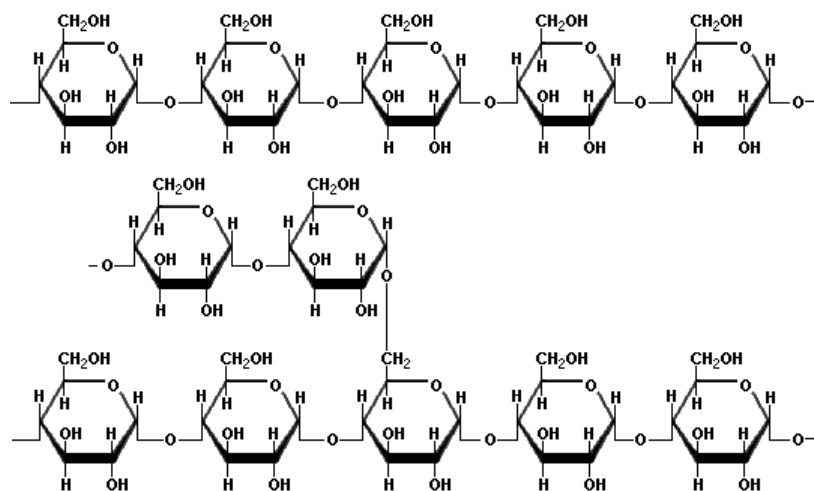
Valor energètic	160 kcal
Hidrats de Carboni	80 g
Proteïnes	5g
Greixos	0g
Fibra	80g

Taula 3.7 Composició goma xantana

3.3.4. Midó de moresc

El midó és un polímer que es troba als vegetals, realitza una funció de reserva. Aquest està dins de petits grànuls els quals varien segons la planta.

L'estructura del midó està formada per dos polisacàrids diferents, un d'estructura lineal, l'amilosa i l'altra d'estructura ramificada, l'amilopectina.



Imatge 2. Estructures d'Amilosa i Amilopectina

En l'amilosa les molècules de D-glucosa es troben unides mitjançant enllaços glicosídics α -1,4. El número de molècules de la glucosa varia segons la planta. En la majoria de midons es troba entre un 17 i 30%, encara que en el moresc pot arribar fins a un 75%. Aquesta estructura es troba en forma cristal·lina i s'uneix a través de ponts d'hidrogen.

En dissolució, les molècules d'amilosa tenen forma d'hèlix, cada volta està formada per 6 unitats de glucoses. Aquestes són capaces d'incloure altres molècules com àcids grassos, iode i hidrocarburs formant compostos d'inclusió.

La molècula d'amilopectina és ramificada i presenta enllaços α -1,6. Les ramificacions contenen entre 20 i 30 unitats de glucosa. Durant la cocció aquesta molècula absorbeix molta aigua el que provoca que els grànuls de midó s'inflin. [Ordoñez et alt. 1998]

3.4. Mètodes per determinar el grau d'oxidació

Aquets mètodes són els que s'utilitzaran per valorar l'estat d'oxidació de les mostres.

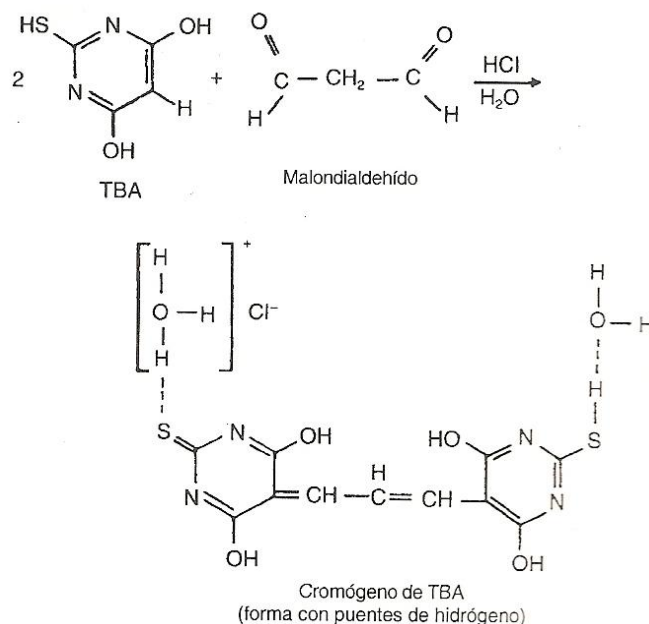
3.4.1. Valor de peròxid

El valor de peròxid és el mètode químic més freqüent per a la mesura del deteriorament oxidatiu dels olis. Tot i que els hidroperòxids es descomponen en una

barreja complexa de productes volàtils i no volàtils que posteriorment reaccionen per a formar endoperòxids i altres productes, la mesura del VP és una forma útil de valorar el deteriorament oxidatiu dels olis. Freqüentment es combina amb un segon mètode de control dels productes d'oxidació per a aconseguir una anàlisi completa del progrés de l'evolució d'oxidació. [Pokorny et alt. 2005].

3.4.2. TBARS

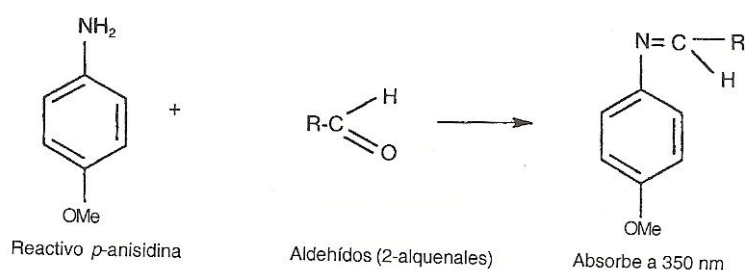
El malondialdehid pot formar-se a partir d'àcids grassos poliinsaturats que continguin al menys tres dobles enllaços. La seva concentració pot mesurar-se per la reacció amb l'àcid tiobarbitúric, amb el qual reacciona per a formar pigments de condensació vermells que absorbeixen a 531-535 nm. No obstant això, la reacció no es específica ja que pot produir-se amb altres compostos que poden contribuir a un possible augment del valor de l'absorbància. Els 2,4-alcadienals també reaccionen amb el TBA. Molts components del aliments, incloent-hi les proteïnes i productes de la reacció de enfosquiment de Maillard i productes de la degradació de sucres també afecten a la mesura. Els valors obtinguts de l'anàlisi es descriuen com a substàncies reactives al TBA (TBARS) [Pokorny et alt. 2005].



Imatge 3. Reacció TBA amb el malondialdehid

3.4.3. p-anisidina

La para-anisidina és un reactiu que reacciona amb els aldehids per donar productes finals que absorbeixen a 350nm. L'índex de p-anisidina es defineix com l'absorbància d'una dissolució resultant de la reacció d'un gram de greix en solució de isooctà (100ml) amb p-anisidina (0,25% en àcid acètic glacial). Els productes formats per reacció amb aldehids insaturats (2-alquenals) absorbeixen més fortament a aquesta longitud d'ona. Malauradament, l'anàlisi no distingeix entre productes volàtils i no volàtils, encara que és més sensible als aldehids volàtils insaturats que als saturats. Per tant el test serveix per a comprovar els productes d'oxidació secundària. [Pokorny et al. 2005].



Imatge 4. Reacció p-anisidina amb aldehids

3.4.4. DSC

El DSC és un mètode instrumental que monitoritza els canvis exotèrmics i endotèrmics deguts a les reaccions químiques produïdes en una mostra. El final del període d'inducció ve marcat per un increment de calor de reacció degut a una reacció més ràpida dels lípids insaturats amb oxigen.

La calorimetria diferencial de rastreig o DSC és una tècnica d'anàlisi tèrmica. Es mesura la quantitat de calor que es necessita per augmentar la temperatura d'una mostra i de la referència, es mesura com una funció de la temperatura. Generalment, per una anàlisi de DSC, la temperatura es programa de tal manera que augmenta linealment com una funció del temps. La mostra de referència ha de tenir una capacitat calorífica ben definida en el rang de temperatures en el qual es realitza l'escaneig.

L'ús de la calorimetria diferencial d'escaneig s'utilitza per estudiar l'estabilitat de l'oxidació de les mostres. Aquestes proves es realitzen isotèrmicament (a temperatura

constant) modificant l'atmosfera de la mostra. En primer lloc la mostra es porta a la temperatura d'assaig desitjada, a continuació s'afegeix oxigen al sistema. Qualsevol oxidació que es produeix s'observa com una desviació en la línia de base.

3.5. Estat actual de l'art

3.5.1. Alvocat

L'objectiu de l'estudi *Antioxidant capacities, procyanidins and pigments in avocados of different strains and cultivars* de Wang, Bostic i Gu de l'any 2010 és determinar la capacitat antioxidant, el contingut total de fenols, identificar i quantificar compostos principals antioxidants en els alvocats de diferents varietats. S'analitzen utilitzant l'assaig de Folin-Ciocalteu per conèixer el contingut total de fenols. Les capacitats antioxidants van ser determinades per la capacitat d'absorció de radicals d'oxigen (ORAC) i assaigs de DPPH.

Les llavors d'alvocat tenen un alt contingut de compostos amb capacitat antioxidant de compostos fenòlics i procianidines. Les procianidines, incloent catequina, epicatequina, A- i dímers de tipus B, A i trímers de tipus B, tetràmers, pentàmers i hexàmers, van ser identificades en les llavors utilitzant HPLC-ESI-MSN.

Aquest estudi suggereix que les llavors i les pells de l'alvocat, deixalles industrials, es poden aprofitar com a font d'antioxidants.

En *Effect of maturity stage on the content of fatty acids and antioxidant activity of 'Hass' avocado* de Villa-Rodriguez et al. de l'any 2010 s'avalua el contingut de lipòfils i hidròfils en la fase de maduració de l'alvocat varietat 'Hass' i la seva correlació amb la capacitat antioxidant. A cada etapa de maduresa es van avaluar els àcids grassos, els fenols totals, el contingut de flavonoides i la capacitat antioxidant.

En general, els fenols totals es van incrementar durant la maduració, mentre que els flavonoides van disminuir lleugerament. L'àcid gras principal identificat va ser l'àcid oleic (al voltant de 67-70% del contingut total). En general, es va observar un augment significatiu en àcids grassos monoinsaturats i saturats durant la maduració de l'alvocat mentre que el contingut d'àcid gras poliinsaturat va disminuir.

Els extractes lipofílics van mostrar els valors més alts de capacitat antioxidant que els hidrofílic, però tots dos extractes tenien tendències en les anàlisis de DPPH, TEAC i ORAC.

L'estudi *Avocado (Persea americana Mill.) Phenolics, In Vitro Antioxidant and Antimicrobial Activities, and Inhibition of Lipid and Protein Oxidation in Porcine Patties* de Rodriguez-Carpena et al. de l'any 2011 tracta sobre l'anàlisi d'extractes de llavors d'alvocat de dues varietats diferents (Hass i Fuerte) i se'n avalua la seva composició fenòlica i activitat antioxidant. S'analitzen usant DPPH i ABTS amb què es determina que les llavors són riques en catequines, procianidines i àcids hidroxicinàmics.

A partir d'aquest punt es realitza una prova amb carn mesurant el grau de protecció amb el mètode TBARS. Els extractes d'alvocat protegeixen la carn contra l'oxidació, encara que la seva capacitat de protecció depèn de la varietat.

3.5.2. Borratja

En *Biochemical characterization of borage (borago Officinalis L.) Seeds* de Mhamdi et al. de l'any 2007 s'analitza la borratja per cromatografia de gas-massa. L'anàlisi d'espectrometria de l'oli essencial de la llavor de borratja revela la presència de 16 components volàtils, aquests són: el b-cariofilè (26%) i p-cimè-8-ol (19,7%) com a components principals, mentre nonadecà (0,7%) i hexanol (0,7%) van ser els menors.

La composició d'àcids grassos mostra el predomini del linoleic (35,4%), l'oleic (24,2%) i àcids g-linolènic (20,4%).

Els polifenols es van analitzar per cromatografia líquida d'alt rendiment de fase inversa després de la hidròlisi àcida d'esters d'àcid fenòlic. Sis àcids fenòlics es van identificar en l'extracte de llavor i l'àcid rosmarínic va ser el predominant.

En l'article *Borago officinalis linn. An important medicinal plant of mediterranean region: review* de Gupta i Sing de l'any 2010 s'expliquen els beneficis de la borratja. Aquesta planta, la borratja (*Borago officinalis L.*) conté àcid gamma-linolènic i altres àcids grassos. Els especialistes homeopàtics la utilitzen per a la regulació del metabolisme i el sistema hormonal, i consideren que és un bon remei per a la síndrome premenstrual i els símptomes de la menopausa.

La borratja, de vegades, és indicada per alleugerir i curar refredats, bronquitis i infeccions respiratòries, gràcies a les seves propietats antiinflamatòries i balsàmiques. L'àcid oleic i palmític de la borratja també pot conferir un efecte de reducció del colesterol.

3.5.3. Maionesa

L'estudi *β -Glucan prepared from spent brewer's yeast as a fat replacer in mayonnaise* de Worrasinchai et alt. de l'any 2005 té com a finalitat disminuir el contingut de greix de la maionesa. L'estudi es realitza en la maionesa, ja que és un producte molt consumit a nivell mundial i conté un alt percentatge de greix. Una dieta amb alt contingut de greixos saturats pot contribuir en l'aparició de problemes cardiovasculars, hipertensió o obesitat. Per a fer una maionesa amb baix contingut de greix s'estudia la possibilitat de substituir el contingut de greix per β -Glucan en diferents proporcions i analitzar la seva composició, el valor nutricional, la textura, el pH, la microestructura, l'estabilitat i realitzar un anàlisi sensorial.

De l'anàlisi sensorial s'extreu que a aquest nivell es pot arribar a disminuir el contingut de greix un 50% si aquest es substitueix per β -Glucan. A més a més millora la conservació i estabilitat de la maionesa.

En *Oxidation of cholesterol in mayonnaise during storage* de Morales-Aizpurúa i Tenuta-Filho de l'any 2005 s'avalua l'estabilitat oxidativa del colesterol en maioneses comercials en diferents condicions d'emmagatzament. Es mesuren diferents paràmetres significatius com ara els òxids del colesterol (Cos), 7-Keto, 25-OH, 7 α -OH, 7 β -OH utilitzant un HPLC. L'experiència es realitza a 4 i 25 °C durant 165 dies a la foscor. Després de 15 dies la maionesa té presència de 7-keto. Passats 165 dies, l'oxidació augmenta ja que es determina amb la presència de 7-Keto, 25-OH, 7 α -OH, 7 β -OH.

En l'estabilitat oxidativa del colesterol, la temperatura i el temps d'emmagatzematge són factors importants.

En l'estudi *Antioxidative effect of purple corn extract during storage* de Li et alt. l'any 2014 realitzen un estudi sobre la maionesa, una de les sales més utilitzades arreu del món. En aquesta emulsió si afegeixen antioxidants per evitar el deteriorament de la seva aroma, gust, color, valor nutritiu, entre d'altres. S'analitza l'efecte de la mostra amb PCHE (extracte) i es compara amb antioxidants químics com EDTA i BHT, que ja s'usen comercialment.

Per a seguir l'evolució d'aquesta maionesa es mesurar la seva oxidació mitjançant diferents mètodes com la valoració de peròxids, la valoració de p-anisida, el valor total d'oxidació, valors d'àcids i de iode en un interval de 10 setmanes.

L'experiència conclou que el PCHE té un poder antioxidant superior als antioxidants sintètics.

3.5.4. DSC

En Analysis of the Induction Period of Oxidation of Edible Oils by Differential Scanning Calorimetry de Simon et alt. de l'any 2000 s'estudia l'oxidació dels olis de colza i girasol mitjançant DSC en condicions no isotèrmiques i per Oxidograph en condicions isotèrmiques per a diverses temperatures.

Es tracta d'un nou mètode per a l'avaluació dels paràmetres dels mesuraments de DSC no isotèrmic, sobre la base de la dependència de la temperatura d'inici del pic d'oxidació en la velocitat d'escalfament.

Els paràmetres obtinguts poden ser usats en el modelatge del procés d'oxidació en què els efectes de la difusió d'oxigen, transferència de calor, i l'evolució de calor de reacció participen de forma explícita.

L'estudi *Extractes etanòlics de Moringa Oleifera Lam* de J.A. Nascimento, et alt. de l'any 2012 tracta sobre l'avaluació del potencial antioxidant de fulles, flors, llavors i beines de llavors de *Moringa oleifera Lam* en extractes etanòlics. Aquestes extractes s'afegeixen en oli de peix i se'n avalua el potencial antioxidant a través del contingut de fenols total extraïble (FEP), el DPPH l'eficiència de captació de radicals lliures i P-DSC.

Els extractes de fulles i flors tenen un efecte protector, el qual incrementa al voltant d'un 20 i un 11% el valor de la OIT, encara que aquest és inferior a la protecció dels antioxidants sintètics.

El DSC no isotèrmic es realitza amb càpsules d'alumini amb un flux de 100 ml d'oxigen cada minut, una pressió de 1.400 kPa i un gradient de temperatura de 10 °C/min. El rang de temperatura és de 25 a 500 °C. L'OIT es mesura amb les mateixes condicions que el DSC no isotèrmic exceptuant que es manté una temperatura constant de 100°C.

S'arriba a la conclusió que els antioxidants sintètics presenten una millor protecció de l'oli respecte els extractes naturals en oli de peix.

En Rancimat and PDSC accelerated techniques for evaluation of oxidative stability of soybean oil with plant extracts de Cordeiro et alt. de l'any 2013 s'avalua l'acció antioxidant de cinc extractes de plantes en oli de soja per mitjà de les tècniques d'acceleració d'oxidació Rancimat i PDSC. Aquestes plantes són el romaní (*Rosmarinus officinalis L.*), camamilla (*Matricaria recutita L.*), coriandre (*Coriandrum sativum L.*), fonoll (*Foeniculum vulgare*), i sin (*Cassia angustifolia Vahl*).

Els extractes de plantes i també el BHT antioxidant sintètic es van afegir a les mostres d'oli de soja cru a la concentració de 1000 mg kg⁻¹. Es va observar una forta correlació positiva entre el contingut de fenols totals i l'activitat antioxidant total dels extractes de

plantes. Aquests valors alts indiquen una bona protecció de l'oli de soja analitzat, d'altra banda per l'extracte de romaní que era superior als extractes restants.

Les condicions de l'anàlisi P-DSC van ser: 10 mg de mostra, a una temperatura de 110 °C amb una atmosfera d'oxigen utilitzant càpsules d'alumini.

En la tècnica de Rancimat l'extracte de romaní va ser més eficaç que l'antioxidant BHT sintètic. Els valors de l'OIT d'extracte de romaní i l'antioxidant BHT van ser equivalents.

L'objectiu de l'estudi *Thermooxidative stability of poppy seeds studied by non-isothermal DSC measurements* de Cibuloková, Certík i Dubaj de l'any 2014 és desenvolupar una metodologia per provar l'estabilitat de les llavors de rosella mitjançant el mètode DSC no isotèrmic. Les llavors de rosella s'utilitzen com a font per a produir oli comestible, aquest oli és una font rica d'àcids grassos poliinsaturats. És ben sabut que els àcids grassos insaturats pateixen fàcilment reaccions d'oxidació, que condueixen a la reducció de la vida útil, qualitat nutricional, el desenvolupament de sabors i olors desagradables.

Les condicions experimentals d'aquest estudi han estat : entre 3 i 5 mg de mostra, un flux d'oxigen de 60 ml/ min i uns increments de temperatura de 1, 3, 5, 7, 10 i 15 °C per minut. Els resultats obtinguts indiquen que l'estabilitat de les llavors de rosella poden estar emmagatzemades durant 2 mesos a temperatura ambient i en alta temperatura l'oxidació es produeix en pocs minuts en una anàlisi isotèrmica amb flux d'oxigen.

4. Material i mètodes

4.1. Material i reactius

4.1.1. Aparells i material

Per realitzar els diferents mètodes es necessiten els parells i els materials següents:

- Ultra-turrax amb puntes de 10 i 19 mm de diàmetre
- Balança
- Estufa
- Aparell DSC Metter Toledo DSC 822
- Espectrofotòmetre
- Bany d'ultrasó
- Bany d'aigua
- Vòrtex
- Centrífuga d'eppendorfs
- Rotavapor
- Liofilitzador
- Nevera
- Congelador
- Material general de laboratori, de vidre i plàstic

4.1.2. Reactius

Per dur a terme els mètodes analítics es necessiten els següents reactius:

- Oli de gira-sol
- Ous de gallina
- Aigua destil·lada
- Llet desnatada
- Goma xantana
- Midó de moresc
- Sal comuna mòlta
- Òxid d'Alumini
- Etanol

- Àcid acètic glacial
- Isooctà
- p-anisidina
- Metanol
- BHA
- Aigua MilliQ
- HCl (Àcid clorhídric)
- Clorur de ferro II tetrahidratat
- Tiocianat d'amoni
- TCA (Àcid tricloroacètic)
- TBA (Àcid tiobarbitúric)

4.2. Preparació extractes

Els extractes provenen dels residus de l'alvocat i de la borratja, obtinguts de manera casolana. En el cas de l'alvocat s'agafa la llavor i per a la borratja, les fulles, ja que el que es consumeix d'aquesta planta és la penca, la part blanca de la fulla.

Es molen el pinyol de l'alvocat i les fulles de la borratja. Es pesen 0,5 grams del pinyol o de les fulles i s'afegeixen 25 ml de metanol aigua MilliQ al 50%.

S'agiten en condicions de refrigeració, dins de la nevera, durant 24 hores¹. Es centrifuga l'extracte i es retira el sobrenedant, del qual s'evapora el metanol amb el rotavapor.

Un cop evaporat es liofilitza la mostra i s'obté l'extracte en forma de pols. S'emmagatzema en un lloc fresc i sec.

4.3. Proves de maionesa

Per obtenir la formulació adequada de la maionesa, prèviament s'han realitzats diferents proves amb oli de gira-sol comercial. A continuació es recullen els trets més importants de cadascuna.

¹ Aquest procés s'anomena extracció en fred.

4.3.1. Proves de maionesa amb ou, rovell o rovell liofilitzat

Se separa el rovell de la clara de l'ou de gallina. O es congela rovell d'ou líquid i es liofilitza, segons les ingredients de la maionesa.

Es pesa el rovell, l'ou o l'extracte de rovell liofilitzat. A partir de la massa es calculen els grams d'oli sabent que la part de l'ou és el 20% de la maionesa.

Es pesa oli i s'afegeix una part al vas de precipitats on es troba l'ou, en el cas dels rovells s'afegeix oli fins que estigui del tot cobert.

Es barreja amb l'Ultra-turrax a velocitat 4 (1600 rpm) i es va afegint la resta d'oli a poc a poc. Quan ja estigui tot l'oli afegit a la barreja es segueix mesclant amb l'Ultra-turrax a velocitat 2 (8000 rpm).

4.3.2. Proves de maionesa amb llet

S'afegeix la llet necessària en un vas de precipitats i es mesura l'oli de gira-sol. Inicialment es comença per una part de llet per dues parts d'oli.

S'afegeix l'oli a poc a poc en el vas de precipitats per a mantenir les dues fases separades, fins que es tinguin al vas dues terceres parts d'oli i una de llet.

Es barreja amb l'Ultra-turrax a velocitat 2 (8000 rpm), quan ja estigui tot homogeni s'afegeix l'oli que queda lentament, de 5 en 5 ml o de 10 en 10 ml, depenent de la quantitat total de l'oli.

4.3.3. Proves de maionesa amb goma xantana

Es mesura la llet i es pesa la goma xantana que es posa en un vas de precipitats.

S'afegeix la llet i es deixa 5 minuts, perquè s'hidrati la goma xantana. Es barreja amb l'Ultra-turrax a velocitat 1 (4000 rpm), per no crear escuma.

Es mesura l'oli de gira-sol i s'afegeix a poc a poc sobre la mescla anterior amb cura per a mantenir les dues fases separades, fins que es tinguin al vas dues terceres parts d'oli i una de llet.

Es barreja amb l'Ultra-turrax a velocitat 2 (8000 rpm), quan ja estigui tot homogeni s'afegeix l'oli que queda lentament, de 5 en 5 ml o de 10 en 10 ml, depenent de la quantitat total de l'oli necessària.

4.3.4. Proves de maionesa amb midó de moresc pur i sal

Es mesura el volum de llet amb una proveta i es pesa la sal i el midó en un vas de precipitats.

S'afegeix la llet al vas i es barreja amb l'Ultra-turrax a velocitat 1 (4000 rpm), per no crear escuma.

Es mesura l'oli de gira-sol i s'afegeix l'oli a poc a poc en el vas de precipitats per a mantenir les dues fases separades, fins que es tinguin al vas dues terceres parts d'oli i una de llet.

Es barreja amb l'Ultra-turrax a velocitat 2 (8000 rpm), quan ja estigui tot homogeni s'afegeix l'oli que queda, a poc a poc, de 5 en 5 ml o de 10 en 10 ml, depenent de la quantitat total de l'oli necessària.

4.3.5. Proves de maionesa amb midó, xantana i sal

Es mesura la llet, es pesa la sal, el midó i la goma xantana i es posen en un vas de precipitats.

S'afegeix la llet i es deixa rehidratar la goma xantana durant 5 minuts. Es barreja amb l'Ultra-turrax a velocitat 1 (4000 rpm), per no crear escuma.

Es mesura l'oli de gira-sol i s'afegeix a poc a poc sobre la barreja anterior amb cura per a mantenir les dues fases separades, fins que es tinguin al vas dues terceres parts d'oli i una de llet.

Es barreja amb l'Ultra-turrax velocitat 2 (8000 rpm), quan ja estigui tot homogeni s'afegeix l'oli que queda lentament, de 5 en 5 ml o de 10 en 10 ml, depenent de la quantitat total de l'oli necessària.

4.4. Eliminació d'antioxidants naturals de l'oli de gira-sol

Es posa alúmina durant 24 hores a l'estufa a 200°C per activar-la. Es pesa l'alúmina i es col·loca a una columna, que prèviament ha d'estar ben neta i tenir una mica de cotó fluix a la part de sota, perquè no pugui sortir l'alúmina de la columna i només passi l'oli filtrat.

Es mesuren 250 ml d'oli de gira-sol comercial amb un vas de precipitats i s'introdueixen a la columna. Cal repetir el procés una altra vegada, ja que cada oli s'ha de filtrar 2 cops.

Es protegeix de la llum tot el muntatge amb paper d'alumini, perquè no s'oxidi l'oli, ja que amb l'alúmina el que fem es treure els antioxidants.

S'identifica l'oli i es guarda al congelador a -80°C, fins a la seva utilització.

4.5. Valors de peròxid

Prèviament s'han de reparar els reactius 1 i 2 que són les següents dissolucions:

El reactiu 1 consisteix en d'una dissolució de clorur de ferro II tetrahidratat en medi àcid.

El reactiu 2 és una dissolució de tiocianat d'amoni dissolt en aigua MilliQ.

Un cop es tenen els reactius preparats, en un eppendorf es pesa la mostra de maionesa. Es dilueix amb etanol en una proporció de 1:100 i s'agita en l'ultrasò per a barrejar les dues fases.

S'agafa la dilució i s'hi afegeix etanol, reactiu 1 i reactiu 2. Amb les mateixes proporcions es prepara un control per referència i fer el blanc en l'aparell (espectrofotòmetre), el qual no conté mostra.

Es llegeix cadascuna de les mostres a 565 nm d'absorbància. Prèviament s'han d'agitar per homogeneïtzar. S'ha de tenir en compte el rang de treball de l'aparell, l'absorbància del qual ha de ser entre 0,1 i 1'2, si sobre passa aquest valors, la mostra s'ha de diluir.

4.6. TBARS

Inicialment s'ha de preparar el reactiu TBARS, es tracta d'una dissolució on es mesclen diferents àcids. Està composta per TCA, TBA i HCl en aigua MilliQ. Primer es pesen el TCA i el TBA i es dissolen en MilliQ, per separat i s'agiten. Finalment s'afegeix l'HCl i s'enrasa amb MilliQ.

A continuació, es pesa la mostra en un tub de vidre i s'afegeix reactiu BHA/metanol(1 g BHA en 10 ml de metanol) i reactiu TBARS.

Els tubs de vidre es protegeixen de la llum i la temperatura dins d'un recipient amb gel. S'agiten les mostres en l'ultrasó durant 10 min.

Es posen durant 10 minuts en un bany d'aigua a 100°C. Un cop acabat es deixen refredar en la foscor.

Es transvasen a eppendorfs i es centrifuguen, tenint en compte que la centrífuga ha d'estar equilibrada.

Es posen cadascuna de les mostres en cubetes de plàstic reduïdes i es llegeixen en l'espectrofotòmetre a una longitud d'ona de 531 nm. El blanc de referència és aigua destil·lada.

4.7. P-anisidina

Es pesen les mostres i es col·loquen al congelador de -80°C durant 24 hores. A continuació, s'esclafen 80 °C durant 1 minut i es centrifuguen.

Es prepara el reactiu pesant la p-anisidina i afegint l'àcid acètic glacial.

Es pesa el sobrenedant, s'afegeix isoocta i s'agita amb el vòrtex. Es llegeix amb l'espectrofotòmetre a 350 nm, primer es posa una cubeta només amb isoocta.

S'afegeix el reactiu preparat, s'agita el vòrtex i es trona a llegir amb l'espectrofotòmetre a 350 nm.

4.8. DSC

L'aparell utilitzat ha estat Metter Toledo DSC 822, que permet la regulació del flux d'oxigen ($\text{ml O}_2/\text{min}$) amb el rotàmetre. La velocitat de treball escollida és constant i igual a 100 ml/min . Es pesa la mostra en una càpsula d'alumini i s'introdueix a l'aparell. La massa de la mostra ha d'estar entre 15 i 20 mg sempre dins d'aquest rang, ja que en variar la massa poden veure's afectats els resultats i no es podrien comparar. A continuació es fixa la temperatura (130°C) i el temps (120 min) amb els quals es durà a terme l'anàlisi.

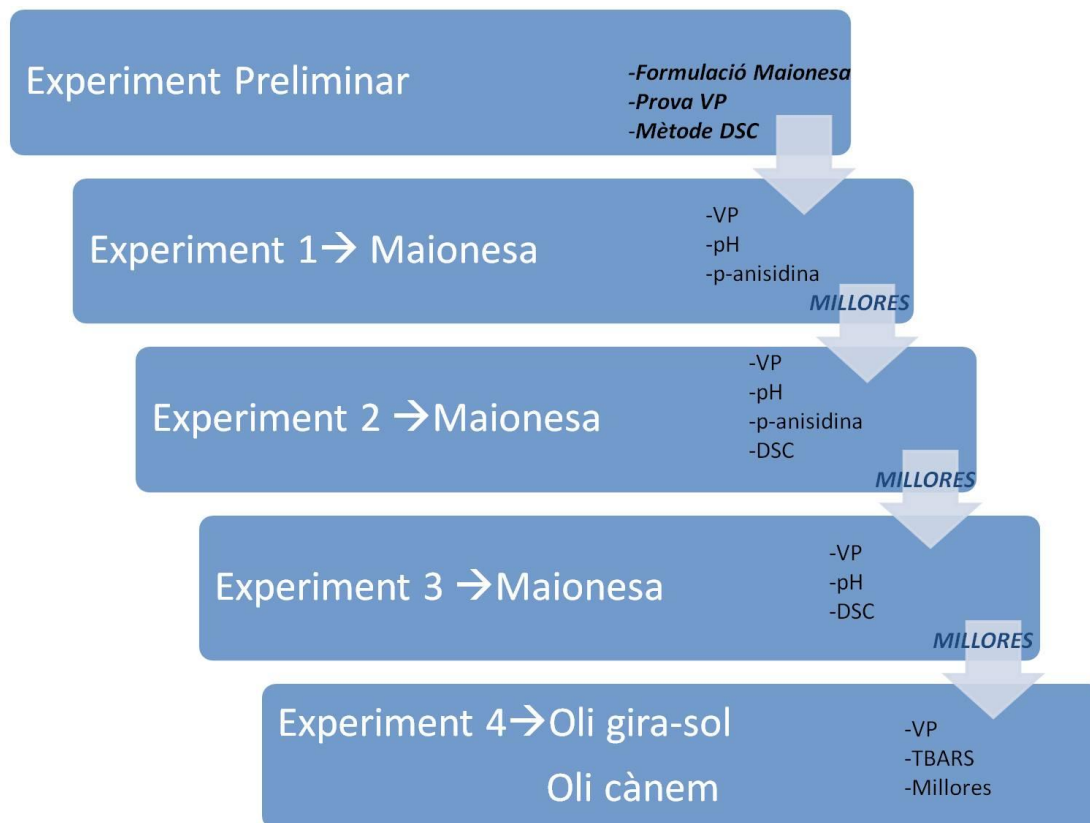
S'anomena l'assaig amb el nom de la mostra que es tracta, la temperatura amb la qual es treballa, el temps i el flux d'oxigen. També s'ha d'introduir el pes, ja que es necessita per a l'obtenció de resultats.

S'espera que l'aparell arribi a la temperatura de treball, ja que si es comença a una temperatura no desitjada els primers valors obtinguts poden ser erronis. Finalment es comença l'anàlisi.

5. Resultats i Discussió

Per a analitzar la capacitat antioxidant de les maioneses i determinar el grau de protecció dels extractes d'alvocat i borratja s'han utilitzat els mètodes descrits en l'apartat anterior.

L'Esquema 5.1 mostra en forma de diagrama de manera resumida tots els passos que es realitzen durant aquesta experiència.



Esquema 5.1 Diagrama de l'evolució del projecte

Abans de començar l'estudi s'ha de realitzar un experiment preliminar per a determinar les condicions de les diferents anàlisis. Després de cadascuna de les experiències es proposen millores per a la següent prova.

5.1. Experiments preliminars

Aquest assaig es du a terme per a determinar les condicions dels experiments. En aquest apartat es determina la formulació de la maionesa, se'n avaluarà l'oxidació primària i el mètode que s'utilitzarà en l'aparell de DSC.

5.1.1. Formulació maionesa

Cadascuna de les proves realitzades s'ha dut a terme seguint un dels mètodes descrits en l'apartat de materials i mètodes amb oli de gira-sol comercial.

La primera prova es realitza amb ou, rovell o rovell liofilitzat seguint els passos de l'apartat 4.3.1. El factor que varia són les proporcions, ja que el procediment és el mateix.

Núm. de Prova	Massa de rovell	Massa d'aigua	Massa d'oli	Percentatge de rovell	Percentatge d'aigua
1	6,043	6,349	48,024	10%	10%
2	12,116	12,029	96,002	10%	10%
3	30,481	-	121,941	20%	-
4	14,843	-	59,372	20%	-
5	33,830	-	135,342	20%	-
6	29,274	-	117,105	20%	-
7	30,549	-	121,867	20%	-

Taula 5.1 Proves de maionesa amb rovell d'ou

Nota: Totes les mostres contenen un 80% de percentatge d'oli

La Taula 5.1 recull les proves realitzades amb rovell d'ou i oli de gira-sol. A les dues primeres proves s'afegeix aigua, ja que la maionesa es tracta d'una emulsió aigua-oli, però no s'obté prou consistència. La resta es fa en les mateixes proporcions, encara que les de menys massa només es fan amb un rovell, el qual és poca quantitat per utilitzar l'Ultra-turrax amb la punta homogeneïtzadora de mida gran. Les proves 5 i 6 van tenir errors experimentals i no s'han considerat com a vàlides.

La prova número 7 és la que es dona com a correcta i vàlida per la realització de l'experiment.

Núm. de Prova	Massa de rovell liofilitzat	Massa d'aigua	Massa d'oli	Percentatge de rovell liofilitzat	Percentatge d'aigua	Percentatge d'oli
1	7,275	8,731	85,252	7,2%	8,6%	84,2%
2	10,028	10	40,038	16,67%	16,67%	66,66
3	5,005	10	50	7,7%	15,4%	76,9%
4	15,014	15,014	120,078	10%	10%	80%

Taula 5.2 Proves de maionesa amb rovell liofilitzat

La Taula 5.2 recull les proves realitzades amb ou liofilitzat, aigua destil·lada i oli de gira-sol. El punt de partida és l'article de *Worrasinchai et al.* 2006. En aquest cas s'afegeix aigua, ja que el rovell es troba en forma de pols i s'hi ha de donar consistència. En tots els casos la maionesa queda líquida, ja sigui fent o no el pas previ de rehidratar el rovell liofilitzat amb aigua durant unes hores. Es descarta utilitzar rovell d'ou liofilitzat per fer maionesa.

Núm. de Prova	Massa d'ou (rovell + clara)	Massa d'oli	Percentatge de rovell liofilitzat	Percentatge d'oli
1	57,472	160	26,4%	73,6%
2	57,549	230,169	20%	80%
3	20,061	80,058	20%	80%

Taula 5.3 Proves de maionesa amb ou

La Taula 5.3 recull les proves amb ou sencer (rovell i clara) i oli de gira-sol. En la primera el percentatge d'ou és massa elevat, per tant s'ha d'afegir més oli. La segona és bona en consistència i proporcions, però és massa quantitat per un experiment de laboratori, ja que s'ha utilitzat un ou sencer. L'última es realitza amb un percentatge d'un ou batut per tenir-ne menys quantitat. En ser un ou batut no agafa consistència i s'obté una maionesa líquida. Es descarta fer la maionesa amb un ou sencer, per la seva variabilitat de proporció clara-rovell.

Per tal de fer una maionesa més baixa en calories i colesterol es realitzen unes proves amb llet desnatada que substitueix el rovell d'ou. La Taula 5.4 recull les proves realitzades amb llet i oli de gira-sol, amb una primera anàlisi de la seva idoneïtat.

Núm. de Prova	Volum de llet	Volum d'oli	Percentatge de llet	Percentatge d'oli	Comentaris
1	20	80	20%	80%	Fet amb gel
2	20	80	20%	80%	Posat tot a poc a poc
3	20	80	20%	80%	Llet freda
4	30	120	20%	80%	Massa oli
5	25	75	25%	75%	Massa oli
6	25	70	26,3%	73,7%	

Taula 5.4 Proves de maionesa amb llet desnatada

Pel fet que l'oli i la llet no s'han barrejat homogèniament i la maionesa es talla, es troben les dues fases per separat.

La prova número 6 és la definitiva i és la formulació que s'utilitza en l'experiment 1, apartat 5.2. També es realitza una anàlisi prèvia de l'oxidació primària mitjançant el mètode de valor de peròxid (apartat 5.1.2).

Una vegada definits els percentatges adients d'oli i llet s'ha de millorar la formulació per aconseguir estabilitat física. Es realitzen una sèrie de proves amb estabilitzants alimentaris com són la goma xantana i el midó. A més s'hi afegeix sal per donar gust i aproximar-se més a la recepta de les maioneses comercials.

La Taula 5.5 recull els percentatges dels experiments fets amb llet, oli de gira-sol i goma xantana.

Núm. de Prova	Massa de goma xantana	Percentatge de llet	Percentatge d'oli	Percentatge de goma xantana
1	0,95	26%	73%	1%
2	0,19	26,3%	73,5%	0,2%
3	0,19	26,3%	73,5%	0,2%

Taula 5.5 Proves de maionesa amb llet i goma xantana

Nota: Totes les proves contenen 25 ml de llet i 70 ml d'oli

La primera prova dona un resultat massa espès, la segona es duu a terme afegint tot l'oli de cop, el que fa que no doni un bon resultat. La tercera es dona per correcte. Amb aquesta mostra es realitza l'anàlisi d'oxidació primària de l'apartat 5.1.2 amb el mètode de valor de peròxid.

La Taula 5.6 recull els percentatges de les diferents maioneses realitzades amb oli de gira-sol, llet, sal i midó sal.

Núm. de Prova	Massa midó	Massa de sal	Percentatge de llet	Percentatge d'oli	Percentatge midó	Percentatge de sal
1	0,19	0,95	26%	72,8%	0,2%	1%
2	0,38	0,95	26,3%	73,5%	0,4%	1%
3	2	0,95	25,5%	71,5%	2%	1%
4	1	-	26%	73%	1%	-

Taula 5.6 Proves de maionesa amb midó i sal

Nota: Totes les proves contenen 25 ml de llet i 70 ml d'oli

Es comença amb una concentració de 0,2% de midó partint del mateix percentatge que ha donat bon resultat en la goma xantana. Per aquest espessant no és suficient, dona una maionesa poc espessa. Tampoc en proporcions de 0,4 ni 2%. L'última prova es fa

escalfant la llet, ja que aquest espessant és més efectiu en calent, però tampoc s'obté l'emulsió desitjada.

Tal i com es fa a la indústria alimentària proposem afegir els dos espessants en la mateixa mostra, perquè en proporcions concretes aconseguen l'efecte desitjat i necessari per obtenir un resultat consistent.

La Taula 5.7 recull els percentatges de les proves amb oli de gira-sol, llet, goma xantana, midó i sal.

Núm. de Prova	Massa midó	Massa de goma xantana	Percentatge de llet	Percentatge d'oli	Percentatge midó	Percentatge de goma xantana
1	1	0,05	26,05%	72,9%	1%	0,05%
2	0,19	0,001	26,3%	73,5%	0,19%	0,001%
3	0,19	0,01	26,3%	73,5%	0,19%	0,01%
4	0,19	0,025	26,3%	73,5%	0,19%	0,025%
5	0,1	0,02	26,29%	73,59%	0,1%	0,02%
6*	0,25	0,04	25,98%	72,73%	0,25%	0,04%
7*	-	-	26,06%	72,94%	-	-
8*	0,19	0,01	26,01	72,79	0,19%	0,01%
9*	0,10	0,02	26,03	72,85	0,19%	0,02%

Taula 5.7 Proves de maionesa amb goma xantana i midó

Nota: Totes les proves contenen 25 ml de llet i 70 ml d'oli i les marcades amb un asterisc (*) porten un 1% de sal (0,95 grams)

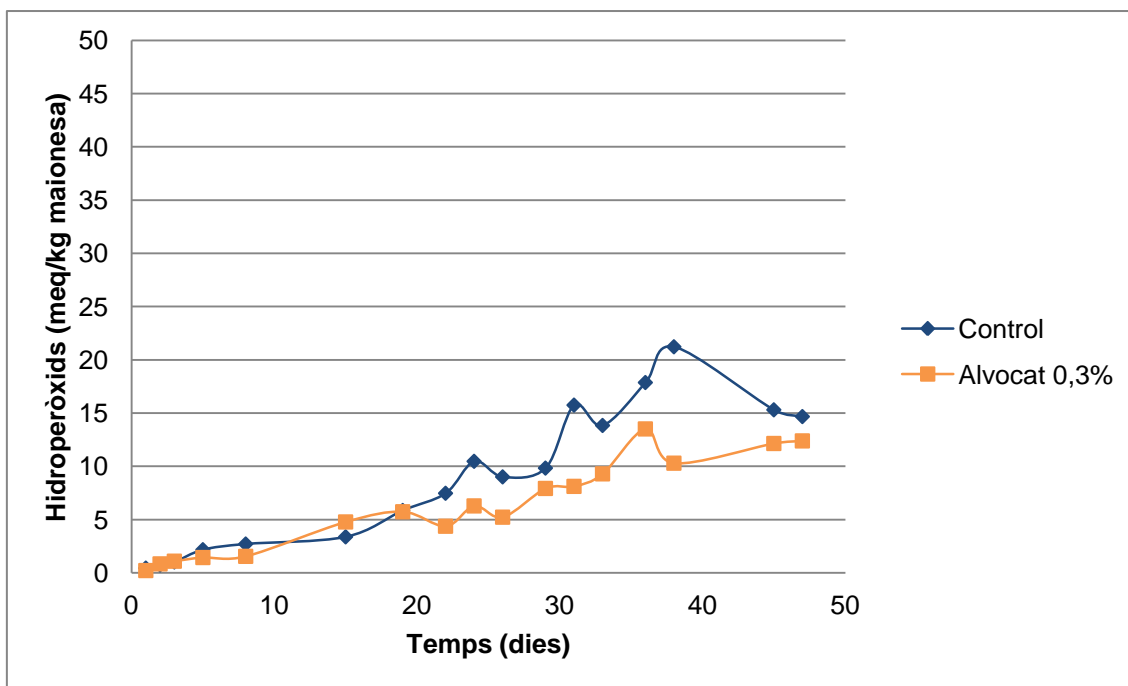
La primera prova dona un resultat massa espès, per tant es decideix disminuir el contingut de goma xantana, però la segona i la tercera són massa líquides. La quarta és bona, encara que es decideix variar el percentatge de midó, ja que el de goma xantana ja ha estat variat. La cinquena també dona bon resultat. S'afegeix sal a les següents per comprovar si aquesta afecta en la consistència i es realitza una comparació entre les

quatre últimes proves. Finalment s'escull la mostra 9 amb 0,1 % de midó, 0,02% de goma xantana i un 1% de sal.

5.1.2. Proves d'oxidació primària (valor peròxid)

S'efectua una prova per saber si les emulsions amb un elevat contingut d'oli s'oxiden, ja que en la resta d'experiments realitzats en el grup de recerca s'han dut a terme amb emulsions amb baix contingut d'oli.

S'agafa la mostra de maionesa amb llet amb composició òptima, obtinguda durant les proves, i es separa en dues parts, la primera serà el control i la segona s'hi afegirà 0,3% d'extracte d'alvocat. Es guarden els dos vials a l'estufa a 30°C. Com que és una prova no es tenen tres mostres per realitzar el triplicat, per tant la gràfica no conté valors de desviació estàndard.



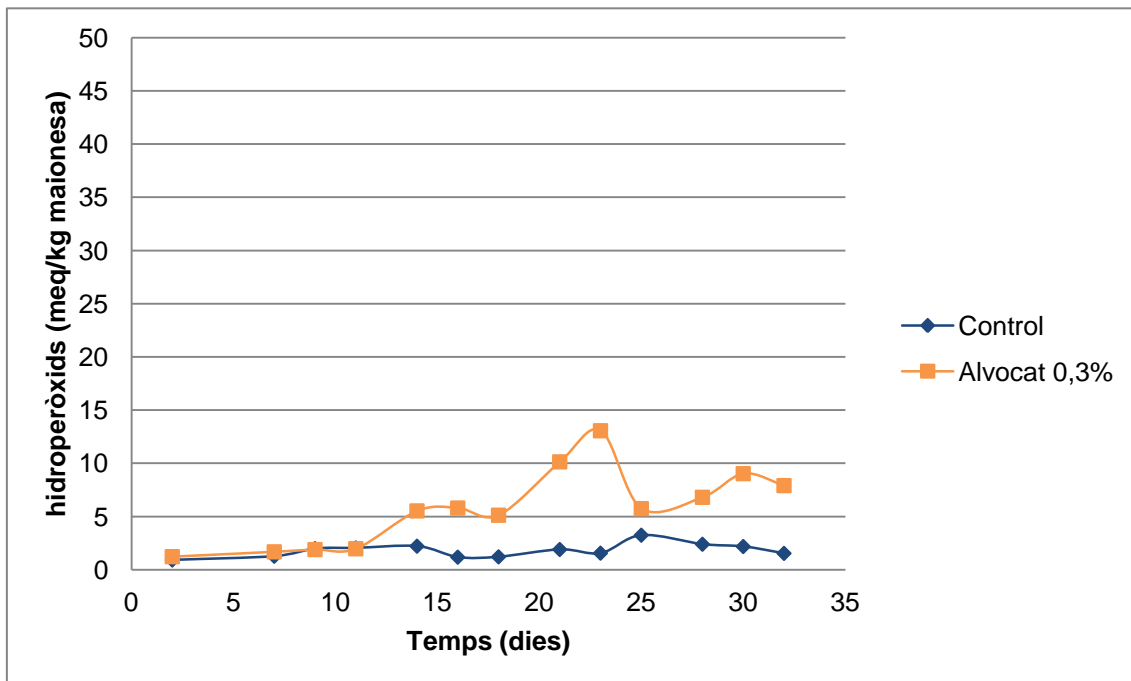
Gràfica 5.1 Evolució del Valor de Peròxid de la maionesa inicial amb oli sencer al llarg del temps

Cal recordar que aquesta maionesa està feta amb oli de gira-sol comercial, per tant no n'han estat extrets els antioxidants i té una oxidació més lenta que les mostres dels experiments, que es fan amb oli de gira-sol sense antioxidants.

La Gràfica 5.1 recull l'evolució de l'oxidació primària en meq/kg maionesa durant la realització de la prova. S'extreu que les dues mostres presenten oxidació, encara que de

manera moderada, ja que els valors d'hidroperòxid no sobrepassen de 20 meq/kg de maionesa. Tampoc no hi ha una diferència important entre mostres. Això és a causa que els antioxidants que porta l'oli de gira-sol són més potents que el 0,3% d'extracte d'alvocat.

En introduir additius alimentaris a la formulació de la maionesa, es realitza una anàlisi de l'oxidació primària de la mostra amb goma xantana per comprovar si aquesta produeix algun efecte prooxidant o antioxidant a la maionesa.



Gràfica 5.2 Evolució del Valor de Peròxid de la maionesa inicial amb oli sencer i goma xantana al llarg del temps

La representació de la Gràfica 5.2 agrupa els valors d'hidroperòxids obtinguts durant un període de temps. Les dues mostres presenten oxidació, encara que de manera molt moderada, els valors d'hidroperòxid no sobre passen de 15 meq/kg maionesa. Es pot dir que no hi ha una diferència significativa entre aquesta maionesa i l'anterior que no duia goma xantana.

S'observa una diferència entre mostres, la maionesa amb extracte d'alvocat té uns valors més alts. Tot i això es durà a terme l'experiment afegint aquest additiu alimentari.

5.1.3. Mètode DSC

La posada a punt del mètode DSC es realitza amb les maioneses fetes amb llet, oli de gira-sol, goma xantana, midó i sal (Experiment 2).

Inicialment s'ha de realitzar una prova a temperatura variable per a determinar la temperatura d'oxidació de la mostra. Es fixa un gradient de temperatura, el flux d'oxigen, la temperatura mínima i màxima. Es pesa la mostra en una càpsula d'alumini i s'introdueix al DSC. Es tria el mètode amb les condicions desitjades.

La Taula 5.8 resumeix les diferents proves realitzades a temperatura variable.

Prova	Massa (mg)	Rang T (°C)	Mostra	Observacions
1	10,07	30-250	Control	Només fase oliosa
2	11,77	30-300	Control	Mesclat amb vòrtex
3	11,71	30-250	Alvocat 0,2%	Mesclat amb vòrtex
4	12,33	30-250	BHA 0,00 %	Mesclat amb vòrtex

Taula 5.8 Proves amb temperatura variable al DSC

En els quatre casos el flux d'oxigen va ser de 60 ml O₂/ min i el gradient de temperatura de 10 °C/min. La temperatura d'oxidació es troba entre els 80 i els 130°C, per tant es decideix realitzar proves a temperatura constant per tal de decidir quina és la més adequada per a les mostres de maionesa.

La Taula 5.9 agrupa les proves del DSC a temperatura constant.

Prova	Massa (mg)	Temperatura (°C)	Flux O ₂ (ml/min)	Observacions
1	6,26	120	60	
2	7,49	100	60	
3	10,59	80	60	
4	11,48	80	200	
5	10,65	130	100	Només fase oliosa
6	10,80	90	100	Només fase oliosa
7	19,44	130	100	Maionesa homogènia i oxidada

Taula 5.9 Proves isotèrmiques al DSC

De les diferents proves es decideix treballar a 130°C amb un flux de 100 ml/min amb una duració de 120 minuts.

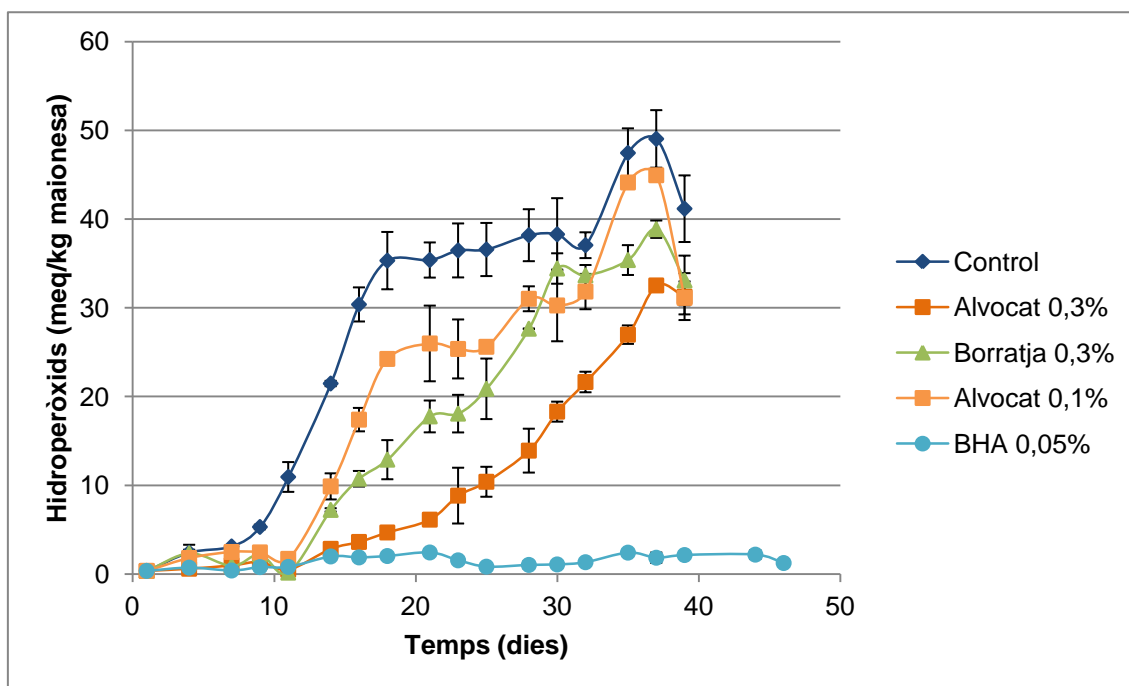
5.2. Experiment 1

5.2.1. Condicions de l'experiment

En aquesta experiència es treballa amb maionesa amb un contingut del 73% d'oli de girasol sense antioxidants i un 27% de llet desnatada de vaca. Les condicions d'emmagatzematge de les mostres són de 30 °C dins d'una estufa. Cadascuna de les mostres es fa per triplicat i els resultats són les mitjanes dels valors obtinguts.

La mostra es prepara tal i com s'ha explicat en l'apartat 4.3.2 *Proves de maionesa amb llet*.

5.2.2. Resultats

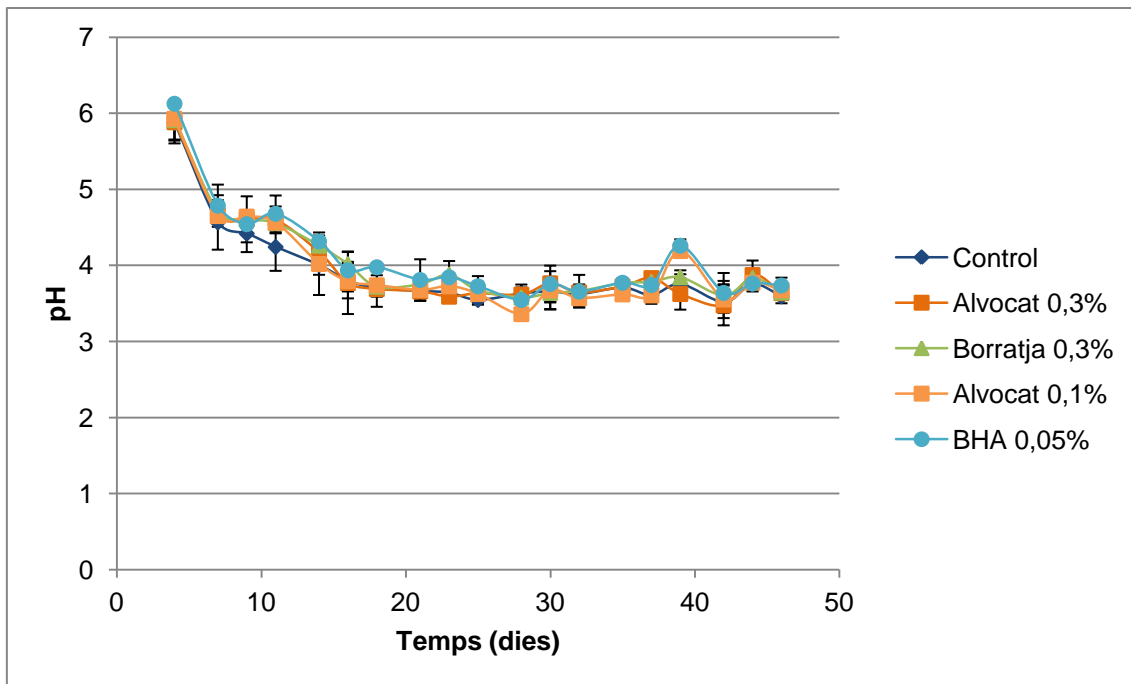


Gràfica 5.3 Evolució del Valor de Peròxid de la maionesa amb llet i oli de gira-sol al llarg del temps

La Gràfica 5.3 recull l'evolució de l'oxidació primària de les mostres durant un temps de 45 dies. En aquest experiment les mostres control, amb alvocat 0,1 % i borratja 0,3% s'oxiden a un nivell similar, encara que aquest no és gaire alt. Per tant, podem dir que la concentració baixa de l'alvocat i la de borratja no presenten protecció a l'oxidació de la mostra. Al final de l'experiment aquestes mostres presenten una davallada del seu valor de peròxid, ja que poden haver-se produït reaccions creuades entre elles i donar lloc a compostos d'oxidació secundària.

La mostra d'alvocat 0,3% s'oxida però més lentament que la resta de maioneses. Tal i com era d'esperar el grau d'oxidació és menor respecte d'una concentració d'extracte més baixa. Per tant, protegeix la mostra enfront de l'oxidació.

La de BHA 0,05% no presenta oxidació al llarg del temps. Compleix la funció de control per poder comparar les mostres amb antioxidant natural i sintètic. En aquesta concentració el BHA protegeix molt més la mostra de l'oxidació que l'extracte d'alvocat amb una concentració de 0,3%.

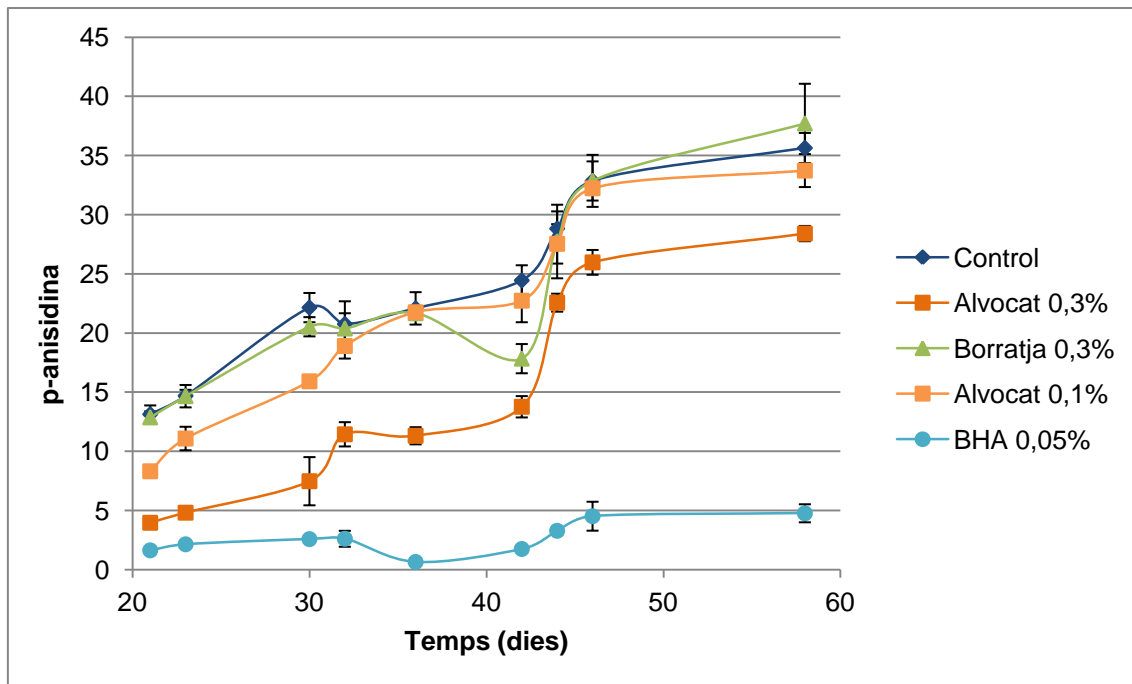


Gràfica 5.4 Evolució del pH de la maionesa amb llet i oli de gira-sol al llarg del temps

La Gràfica 5.4 representa la variació del pH en funció del temps (45 dies). En aquest experiment no es dona cap diferència de pH entre les diverses maioneses.

El que hi ha és una tendència global de disminució del pH al pas dels dies. Començant des d'un valor pròxim a 6 i fent una baixada fins a 4,5 durant els primers dies. Els següents dies la disminució és més moderada de 4,5 fins a 3,75. Finalment a partir del dia 20 fins al final de l'experiment el pH es troba més estable al voltant del valor 3,75.

S'escull el mètode de la p-anisidina, per determinar l'oxidació secundària de les mostres, ja que l'altre mètode, TBARS, no es pot aplicar perquè les maioneses tenen color i que interfereix alhora d'analitzar les mostres en l'espectrofotòmetre a una longitud d'ona del rang visible.



Gràfica 5.5 Evolució de la p-anisidina de la maionesa amb llet i oli de gira-sol al llarg del temps

La representació de la Gràfica 5.5 recull l'oxidació secundària de les maioneses durant la realització de l'experiment 1. Es donen tres tendències diferents. La primera és la que presenten el control, l'alvocat 0,1% i la borratja, les mostres s'oxiden de manera considerable respecte la resta. La segona és la tendència que segueix l'alvocat 0,3% que arriba a una oxidació intermèdia. I per últim, el BHA que no presenta oxidació.

En aquest cas, les conclusions extretes de la prova d'oxidació primària, valor de peròxids, i secundària, p-anisidina, donen els mateixos resultats. Es pot concloure que l'alvocat a 0,1% de concentració i la borratja no presenten protecció a l'oxidació de la maionesa. I que l'alvocat a 0,3% presenta protecció a la mostra, però no tant com el BHA.

5.2.3. Anàlisi estadística

Amb el programa Minitab es realitza una ANOVA (anàlisi de variància) d'un factor.

Per poder realitzar aquesta anàlisi s'han agafat les dades de valor de peròxid, de cadascuna de les mostres del triplicat. S'ha calculat el temps que triguen en arribar a un valor d'hidroperòxids igual a 10 meq/kg maionesa, ja que és el valor màxim que es permet en olis. [Codex Alimentari, 1981]

Les dades obtingudes en realitzar aquests càlculs es resumeixen en la Taula 5.10.

Mostra	Temps (dies)
Control	10,12
	11,13
	10,36
Alvocat 0,3%	26,84
	34,36
	18,73
Borratja 0,3%	19,35
	15,92
	15,32
Alvocat 0,1%	13,48
	12,24
	12,78

Taula 5.10 Temps que triga cada mostra en arribar a VP=10

Nota: La mostra que conté BHA 0,05% no arriba a aquest valor, per tant, no forma part de l'anàlisi estadística.

S'introdueixen les dades al programa, s'aplica l'anàlisi i s'obtenen els següents resultats:

Fuente GL SC MC F P

Grup 3 455,5 151,8 9,13 0,006

Error 8 133,0 16,6

Total 11 588,5

Control	10,537±0,528 ^a
Alvocat 0,3%	26,643±7,817 ^b
Borratja 0,3%	16,863±2,174 ^{ab}
Alvocat 0,1%	12,833±0,622 ^a

Taula 5. 11 Temps mig de les mostres de maionesa amb llet i oli de gira-sol

Les dades són la mitjana ± desviació estàndard del temps. Els valors amb la mateixa lletra al superíndex no són significativament diferents ($\alpha \leq 0,05$).

5.2.4. Ajust dels resultats de VP mitjançant un model matemàtic

S'ha utilitzat un model matemàtic per ajustar i predir el perfil de cinètica del desenvolupament de l'oxidació, així i com per generar paràmetres significatius per a fins comparatius i predictius. Per fer això, s'ha utilitzat la metodologia seguida per Wardhani et al. (2013) on consta el model aplicat i s'ha comprovat si el model es podia ajustar al present estudi o no (Wardhani et al. 2013).

En la forma integrada es pot formular com:

$$L = \frac{L_m}{1 + e^{(b-kt)}} \quad \text{sent} \quad b = \ln\left(\frac{L_m}{L_0} - 1\right) \quad (\text{Eq. 9})$$

On L és la mesura com el grau d'oxidació dels lípids, L_0 i L_m són l'oxidació inicial i l'oxidació màxima de lípids (amb unitats de meq d'hidroperòxids per kg d'emulsió), k és la constant de velocitat de reacció màxima específica (amb unitats de temps^{-1}) i t és el temps.

Per tal de comparar l'efecte de diferents tractaments i les concentracions d'antioxidants aplicats, l'equació es parametriza en termes de fase de retard (λ , amb unitats de temps) i la constant de velocitat de reacció màxima (v_m , amb unitats de temps^{-1}). Per tant, el model transformat corresponent es presenta de la següent manera (Wardhani et al. 2013):

$$L = \frac{L_m}{1 + e^{\left(2 + \frac{4 \cdot v_m}{L_m} (\lambda - t)\right)}} \quad (\text{Eq. 10})$$

Aplicant l'equació 10 als resultats de VP en el programa Matlab® s'obtenen els valors (amb un interval de confiança del 95%) que es resumeixen a la Taula 5.12 on L_m està expressat en meq d'hidroperòxids per kg d'emulsió correspon al paràmetre a , v_m en meq d'hidroperòxids per kg d'emulsió i dia que correspon al paràmetre b i finalment, λ en dies que és el paràmetre c .

Mostra	a	b	c	R ²
Control	40,91	0,3492	7,955	0,9605
Alvocat 0,3%	44	0,1597	19,61	0,994
Borratja 0,3%	38,27	0,1941	12,14	0,9774
Alvocat 0,1%	37,43	0,2055	8,609	0,9152
BHA 0,05%	1,705	0,3892	3,698	0,4841

Taula 5.12 Valors obtinguts en aplicar el model matemàtic

Globalment aquest model matemàtic s'ajusta bé als resultats obtinguts de l'estudi de l'oxidació primària de les maioneses, ja que el valor obtingut de R^2 és superior a 0,915. Només la mostra que conté BHA 0,05% no s'ajusta al model, aquest fet és a causa que aquesta mostra no s'oxida durant el temps en el qual es realitza l'anàlisi. El que significa és que a aquesta concentració d'antioxidant sintètic es pot trobar en període d'inducció de l'oxidació primària.

Es pot confirmar, doncs, que totes les mostres tenen una velocitat de reacció similar (b) i que el període d'inducció de l'oxidació de les mostres (c) segueix la mateixa tendència obtinguda pel mètode valor de peròxid. Les maioneses es comencen a oxidar per aquest ordre: control, alvocat 0,1%, borratja 0,3% i alvocat 0,3%.

5.2.5. Millores

Per evitar el trencament de les maioneses durant l'experiment es podria afegir un agent espessant com ara la goma xantana, midó, la goma agar, ... ja que aquest tipus d'additius s'afegeixen a les maioneses que es comercialitzen. A més a més també s'hi podria afegir sal i d'aquesta manera s'obtidria una maionesa més semblant a la industrial.

També es podria realitzar alguna altra anàlisi per determinar l'oxidació com el DSC.

5.3. Experiment 2

5.3.1. Condicions de l'experiment

La maionesa d'aquesta experiència conté:

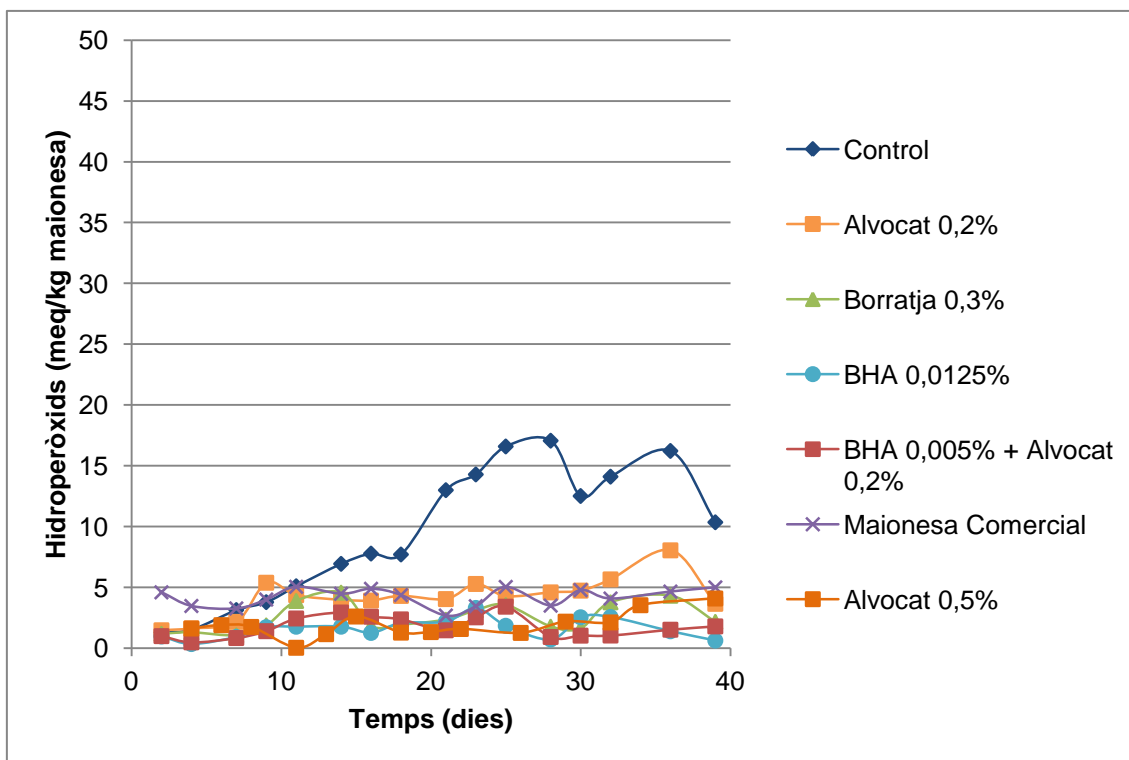
- 0,02% de goma xantana
- 0,1% de midó de morenc
- 1% de sal comuna mòlta
- 26% de llet desnatada
- 72,88% d'oli de gira-sol sense antioxidant

Aquestes són les proporcions que s'han determinat en l'apartat 5.1.

La mostra es prepara tal i com s'ha explicat en l'apartat 4.3.5 *Proves de maionesa amb midó, xantana i sal*.

També s'afegeix una mostra de maionesa comercial feta amb llet. Cadascuna de les mostres s'analitza per triplicat.

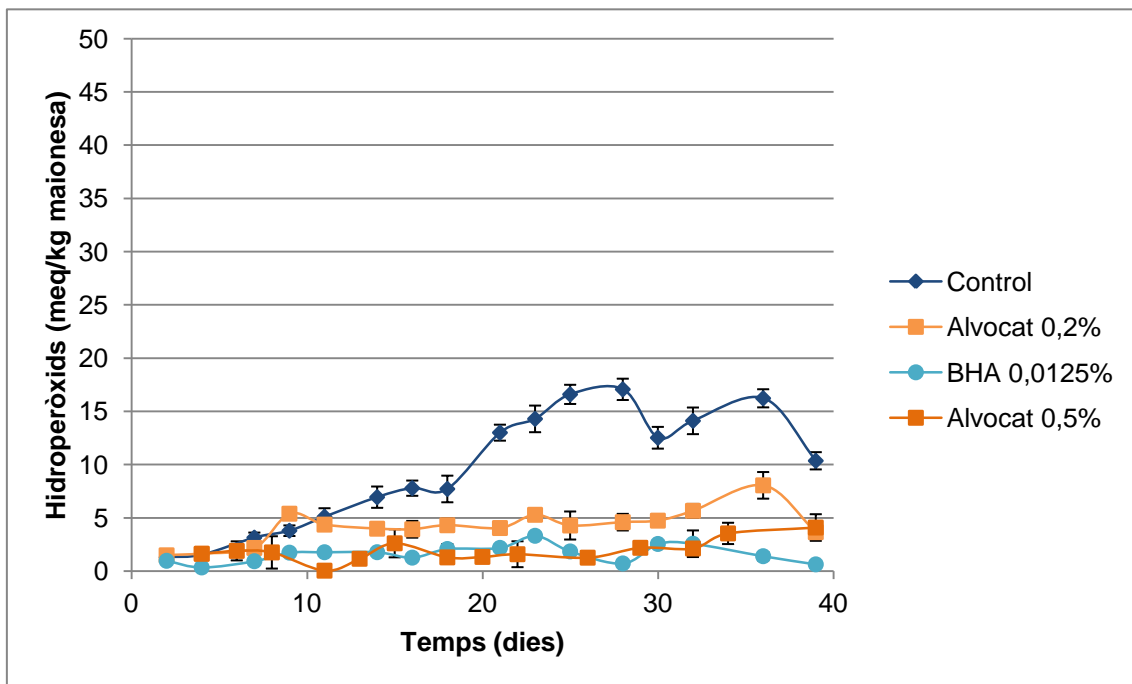
5.3.2. Resultats



Gràfica 5.6 Evolució del Valor de Peròxid de la maionesa amb llet, oli de gira-sol, goma xantana i sal al llarg del temps

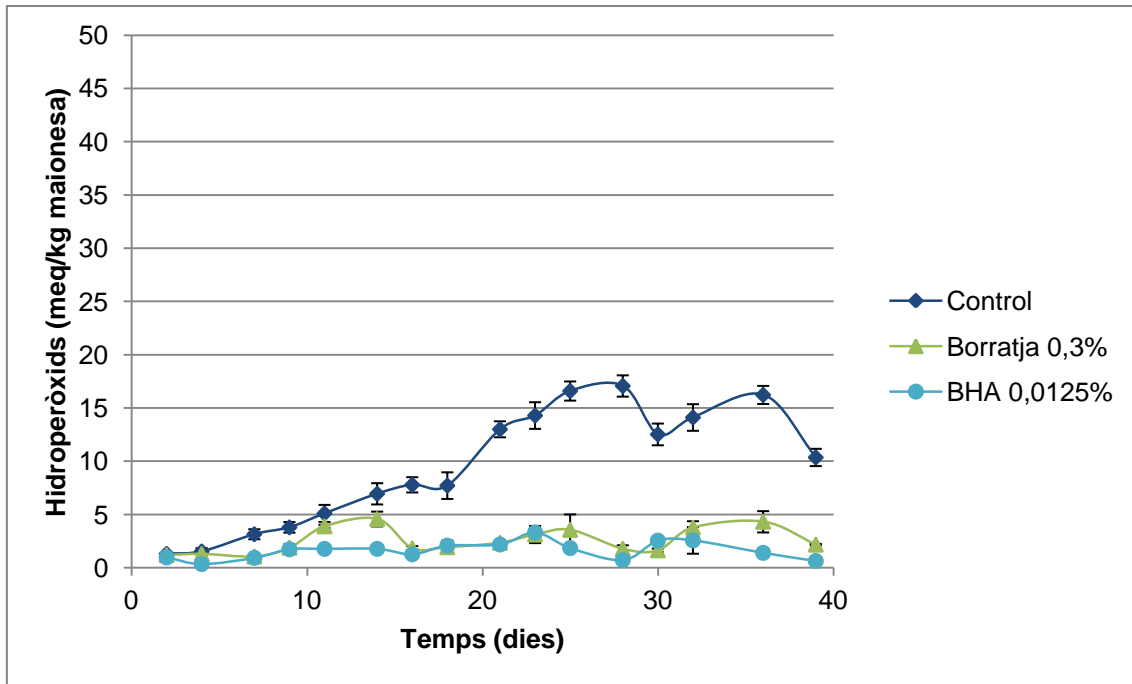
La Gràfica 5.6 recull l'evolució de l'oxidació primària durant un temps de 39 dies. No es veuen diferències significatives entre maioneses, a més a més mostren poca oxidació. L'única mostra que presenta una major oxidació és el control.

Per a poder apreciar millor les diferències entre mostres i comparar el grau d'oxidació es realitzen gràfiques separades per tipus d'antioxidant, sempre afegint el control positiu i negatiu com a referència.



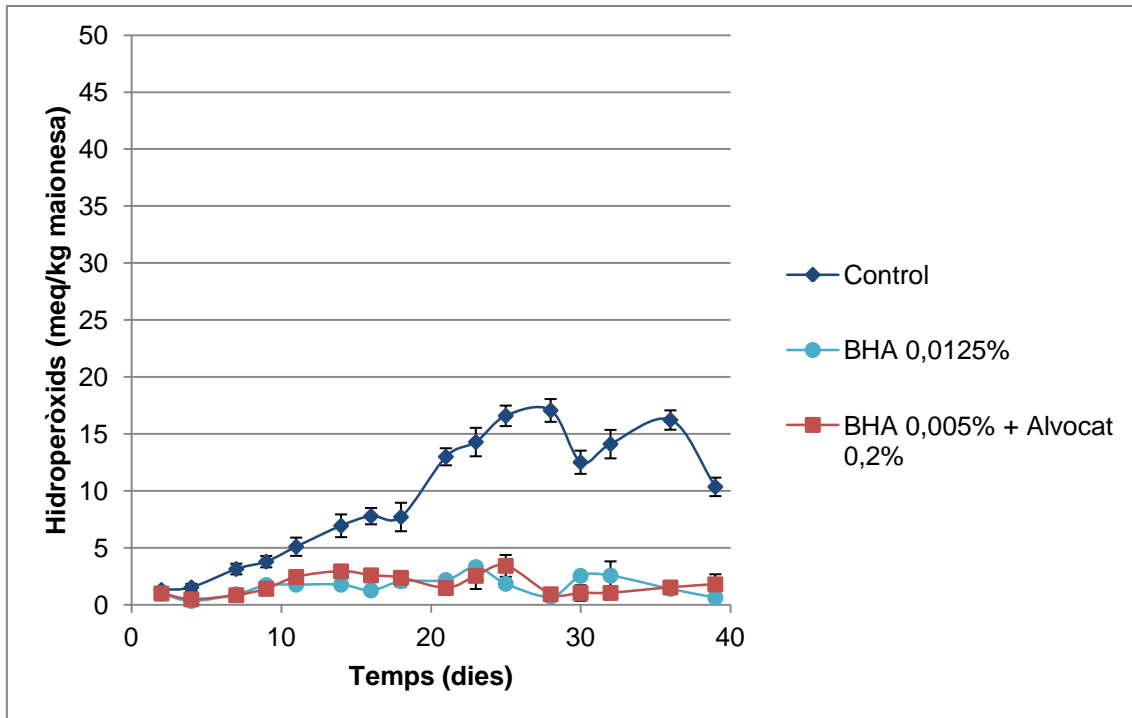
Gràfica 5.7 Evolució del Valor de Peròxid dels extractes d'alvocat en la maionesa amb llet, oli de girasol, goma xantana i sal al llarg del temps

La Gràfica 5.7 es veu clarament que l'alvocat de major concentració presenta un grau d'oxidació similar al del BHA i una mica inferior a l'alvocat a menor concentració. Encara que la diferència no és prou gran, ja que els valors de hidroperòxid són baixos.



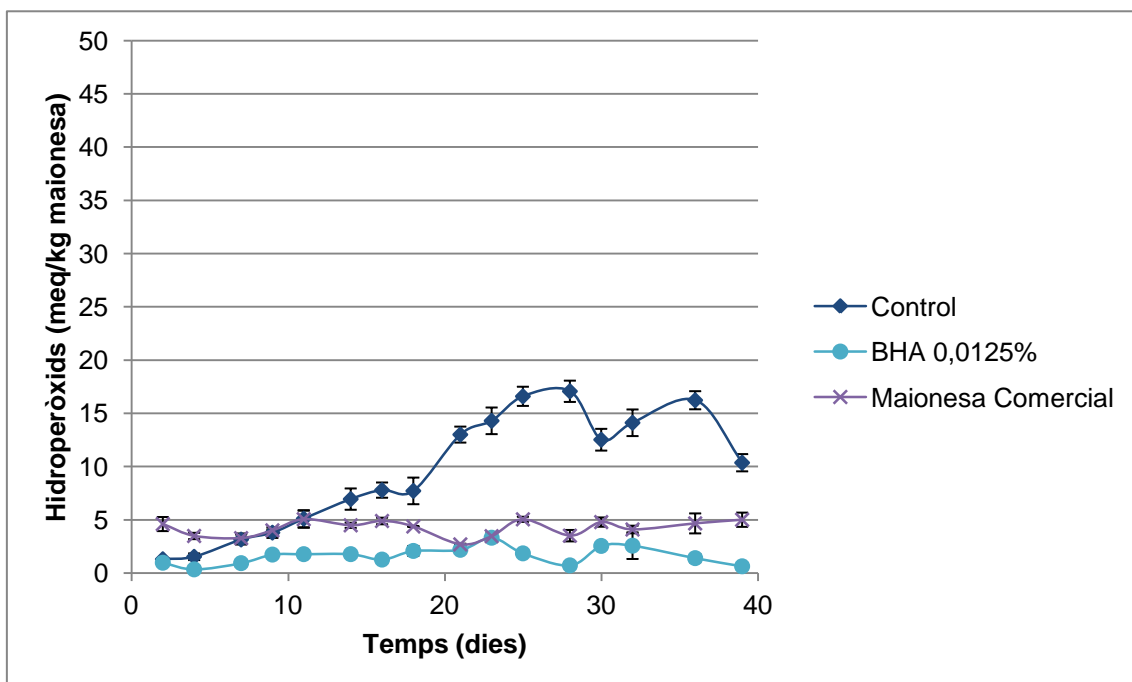
Gràfica 5.8 Evolució del Valor de Peròxid de l'extracte de borratja en la maionesa amb llet, oli de girasol, goma xantana i sal al llarg del temps

En la Gràfica 5.8 es veu la comparativa entre la borratja i els dos patrons (el positiu i el negatiu) al llarg de 39 dies, en l'oxidació primària. La maionesa amb l'antioxidant natural procedent de la borratja no presenta una oxidació significativa, ja que durant 40 dies arriba a un valor de 5 meq/kg de mostra. Si ho comparem amb els controls, veiem que els valors s'assemblen als del BHA.



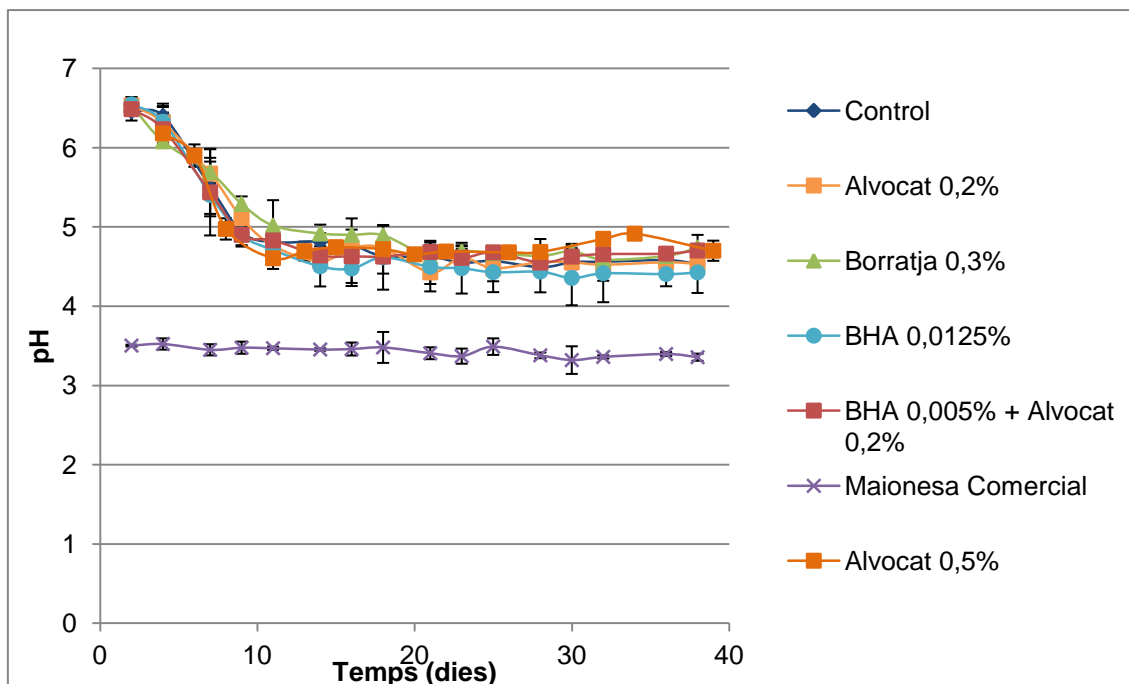
Gràfica 5.9 Evolució del Valor de Peròxid dels antioxidants BHA i alvocat junts en la maionesa amb llet, oli de gira-sol, goma xantana i sal al llarg del temps

La Gràfica 5.9 recull l'evolució de l'oxidació primària de les mostres durant la realització de l'experiència 2. Aquesta maionesa presenta uns valors molt similars als de la maionesa amb BHA, no s'oxida.



Gràfica 5.10 Evolució del Valor de Peròxid de la maionesa comercial al llarg del temps

D'aquesta mostra representada en la Gràfica 5.10 s'obtenen uns valors força constants durant l'oxidació primària, per tant no presenta oxidació. Per altra banda el valor inicial és força més elevat que el dels controls. Es pot dir que aquesta mostra, en tractar-se d'una maionesa comercial, té més resistència a l'oxidació que la maionesa feta al laboratori que és més similar a la casolana i no conté additius ni antioxidants sintètics.

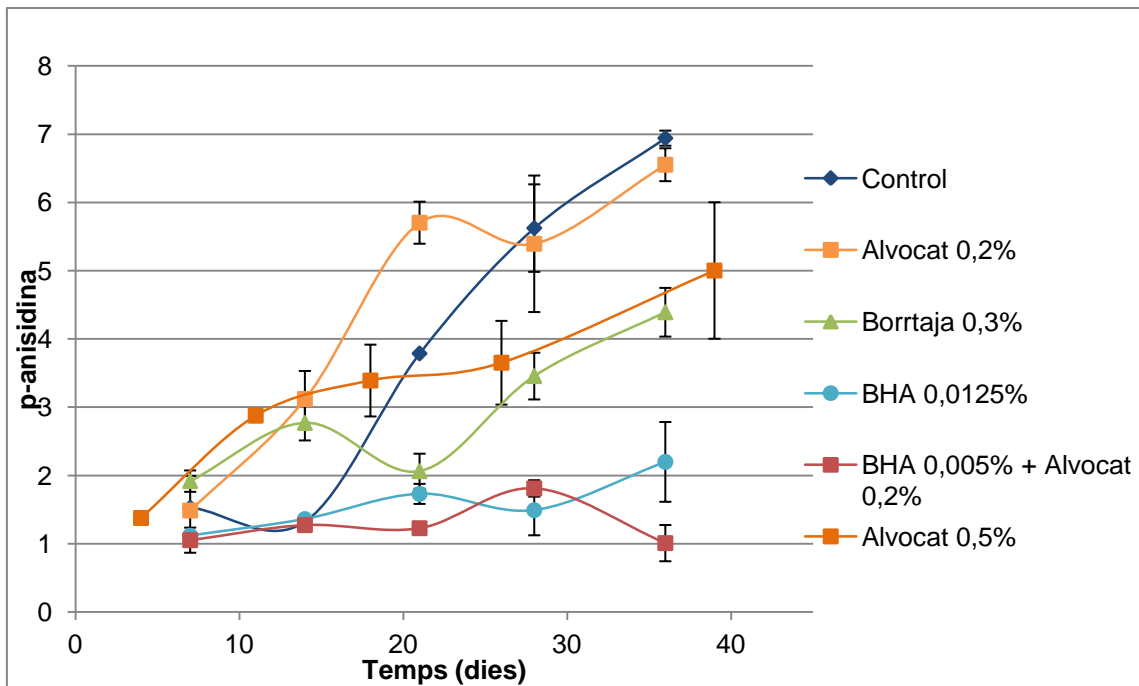


Gràfica 5.11 Evolució del pH de la maionesa amb llet, oli de gira-sol, xantana, midó i sal al llarg del temps

La Gràfica 5.11 recull la variació del pH durant 39 dies. La maionesa comercial no varia significativament el pH a mesura que es realitza l'experiment. A més a més el valor inicial de pH és de 3,5 molt inferior a la resta de mostres.

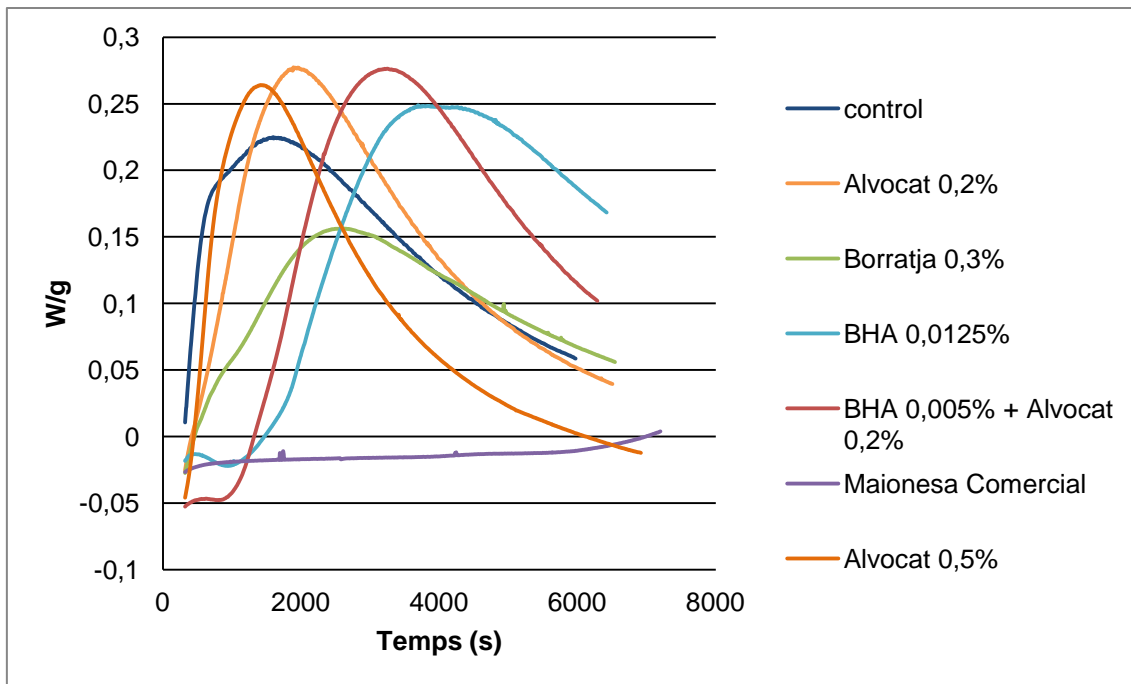
La progressió de les altres mostres parteix del valor 6,5 i disminueix durant els deu primers dies fins a 4,8 i a partir d'aquest punt s'estabilitza entre 4,5 i 4,8 depenent de la mostra fins al final de l'experiment.

En aquesta prova no es va poder analitzar la mostra de maionesa comercial, ja que aquesta no es separa en dues fases en aplicar el rang de temperatura.



Gràfica 5.12 Evolució de la p-anisidina de la maionesa amb llet, oli de gira-sol, xantana, midó i sal al llarg del temps

En la Gràfica 5.12 es veu la representació de l'oxidació secundària durant 36 dies. Globalment les maioneses no presenten un grau d'oxidació gaire elevat. Les mostres es poden classificar en tres grups. El primer que s'oxida una mica més que la resta està format pel control i l'alvocat 0,2%. El segon té una oxidació intermèdia i està format per l'alvocat 0,5% i la borrtaja. Com era d'esperar l'alvocat a més concentració té un grau d'oxidació més baix que la maionesa a menys concentració d'extracte. Finalment, l'últim grup està format per les dues mostres que contenen BHA, ja que aquesta es posa com a control negatiu per comparar amb la resta de mostres.



Gràfica 5.13 Evolució del DSC de la maionesa amb llet, oli de gira-sol, xantana , midó i sal al llarg del temps

La Gràfica 5.13 recull l'evolució de l'oxidació forçada durant 120 minuts. La maionesa comercial té un comportament totalment diferent de la resta de mostres, el resultat és una recta, enlloc d'una corba. Possiblement a causa que a més a més de llet, oli i espessants porta altres ingredients que no se sap com es comporten en aquesta prova o que poden donar interferències.

La mostra que conté borratja també té un comportament diferent de la resta, té una corba significativament més baixa i té el pic cap als 3692 s.

El control té un pic una mica més baix i a un temps de 1599s. Les mostres d'alvocat es comporten molt igual, tenen una alçada similar i el pic en un rang pròxim. Encara que l'alvocat a menys concentració sembla que resisteixi una mica millor l'oxidació.

Per últim, les dues mostres de BHA es comporten similar. Tal i com s'esperava la mostra amb menys concentració i amb alvocat resisteix una mica menys a l'oxidació.

Per a veure millor les diferències es destaca el punt màxim de la gràfica en la Taula 5.13.

	Temps (s)	W/s
Control	1599	0,225
Alvocat 0,2%	1888	0,277
Borratja 0,3%	2596	0,156
BHA 0,0125%	3692	0,249
BHA 0,005% + Alvocat 0,2%	2517	0,276
Alvocat 0,5%	1428	0,264
Maionesa Comercial	5634	0,008

Taula 5.13 Valors màxims de la corba del DSC de la maionesa amb llet, oli de gira-sol, xantana, midó i sal

Si es comparen els resultats extrets dels tres mètodes es pot concloure que:

- La maionesa comercial té un comportament diferent de la resta de mostres. En el cas de l'oxidació primària no presenta una evolució al llarg del temps i en el DSC no presenta tampoc canvis.
- En la mostra que no conté cap tipus d'antioxidants, el control té més oxidació que la resta, tant secundària com primària. I en el DSC presenta el màxim en un valor inferior i en un temps més ràpid. Per tant, es conclou que aquesta maionesa té menys resistència a l'oxidació que la resta.
- Per a les dues mostres que contenen extracte d'alvocat a diferents concentracions es compleix que la de més concentració resisteix més a l'oxidació que l'altra. Es veu en els valors obtinguts de valor de peròxid com de p-anisidina. En el DSC donen un valor màxim molt pròxim i en un temps similar.
- La maionesa de borratja té una oxidació intermèdia en l'oxidació primària i en la secundària, en canvi en DSC presenta un valor màxim força inferior a les altres mostres, però en el temps en què es troben els màxims de les més resistents a l'oxidació.
- En els tres mètodes realitzats s'obté que les mostres amb BHA són les més resistents a l'oxidació, no presenten gaire oxidació en valors de peròxid ni en el mètode de la p-anisidina i presenten un pic a un valor una mica més alt que les mostres d'alvocat, però el temps en què es produeix s'allarga.

Es pot dir que els mètodes de p-anisdina i DSC serveixen per a veure millor les diferències de l'evolució de l'oxidació que hi ha entre les diferents maioneses que no es poden veure en els resultats obtinguts per valor de peròxid.

Els resultats no són òptims, per tant es realitza un altre experiment per millorar els valors dels diferents mètodes.

5.3.3. Millores

Les mostres que es van analitzar pel mètode del DSC van ser congelades per evitar l'oxidació fins a la seva anàlisi. Un cop descongelades es van formar dues fases separades, la part oliosa i la resta. La millora seria emmagatzemar la mostra a la nevera per evitar aquesta separació i així tenir una mostra més homogènia.

Una altra millora seria posar la concentració del BHA que va amb l'alvocat per separat per a veure si hi ha efecte sinèrgic. Per a veure si aquesta concentració de BHA sola no protegeix i si s'ajunta amb l'extracte d'alvocat sí que evita l'oxidació de la mostra.

També caldria veure si la goma xantana i el midó tenen un efecte antioxidant, ja que les mostres no presenten el grau d'oxidació que s'esperava o és a causa d'un altre factor.

5.4. Experiment 3

5.4.1. Condicions de l'experiment

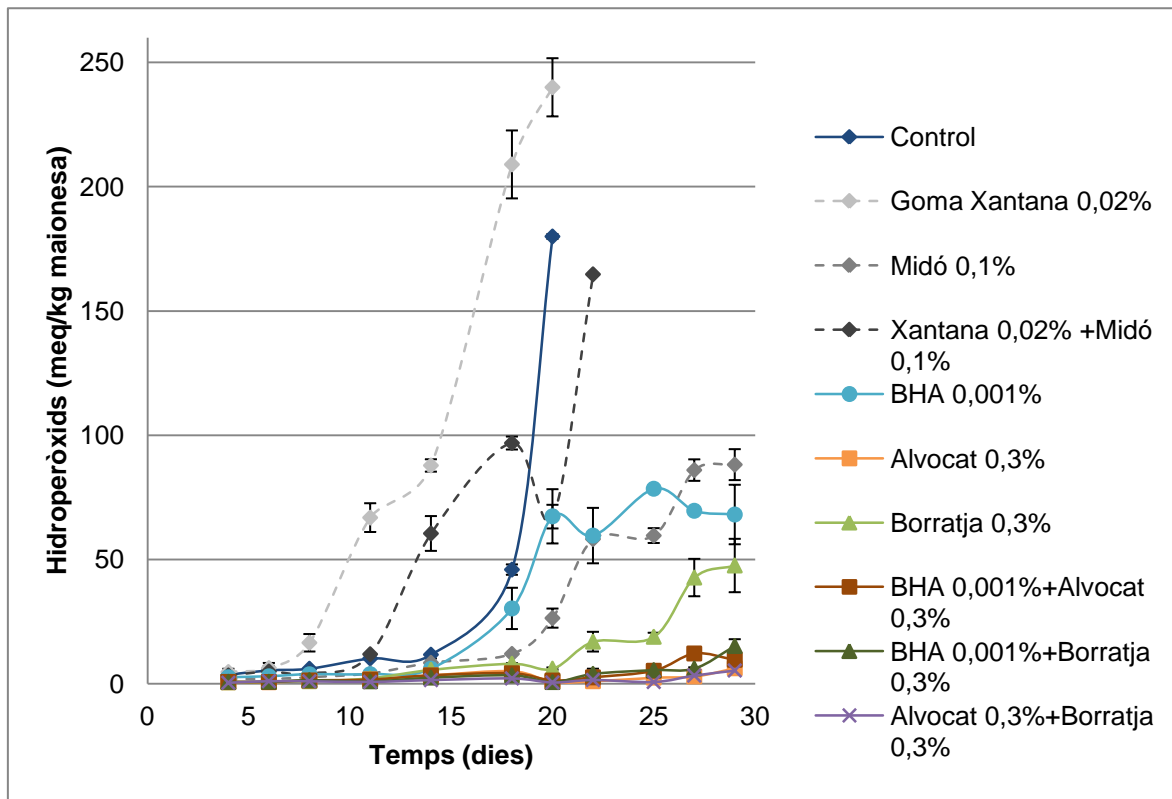
Per a determinar si els espessants, la goma xantana i el midó, tenen efecte protector o oxidant es tenen 4 mostres sense extracte com a control.

A més a més també s'introdueixen mostres amb BHA i extracte per a veure si proporcionen més protecció que per separat.

La mostra es prepara tal i com s'ha explicat en l'apartat *4.3.5 Proves de maionesa amb midó i xantana*.

En aquest experiment es realitza un duplicat de la mateixa mostra.

5.4.2. Resultats



Gràfica 5.14 Evolució del Valor de Peròxid de la maionesa amb llet, oli de gira-sol i sal al llarg del temps

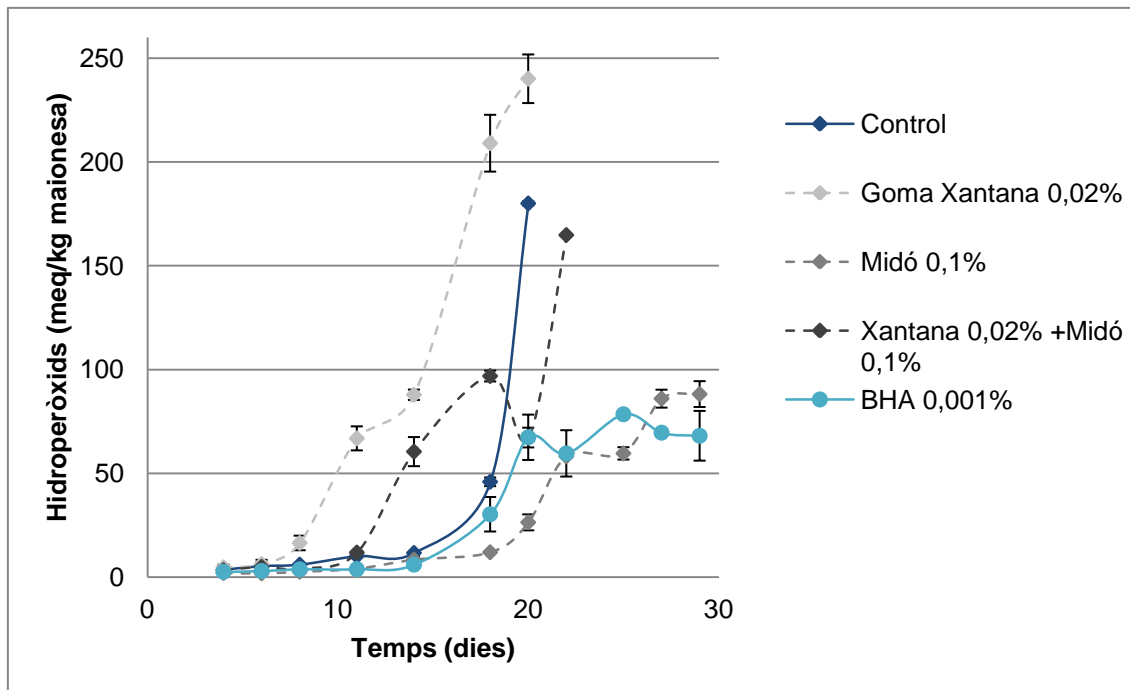
La Gràfica 5.14 recull l'evolució de l'oxidació primària durant 29 dies. Les mostres es poden ajuntar en tres grups diferents, les que s'oxiden abans que acabi l'experiment, les que presenten un grau d'oxidació elevat i les que s'oxiden de manera moderada.

El primer grup està format per les maioneses control, goma xantana i goma xantana amb midó. El grau d'oxidació primària és molt elevat, fins arribar al punt que abans d'acabar l'experiment es deixen d'analitzar, ja que el límit superior del mètode arriba fins aquest punt.

En el segon s'inclouen el BHA, el midó i la borratja. Aquestes maioneses tenen poca protecció i s'oxiden significativament. Per últim les mostres amb alvocat, alvocat amb BHA, alvocat amb borratja i borratja amb BHA, presenten una oxidació moderada.

La mostra de BHA que s'inclou a l'experiment és com a control positiu, segons la hipòtesi inicial hauria d'haver donat uns valors d'oxidació més baixos o no haver-se oxidat. Per tant, es podria dir que en aquest cas no és bona referència per a les altres mostres.

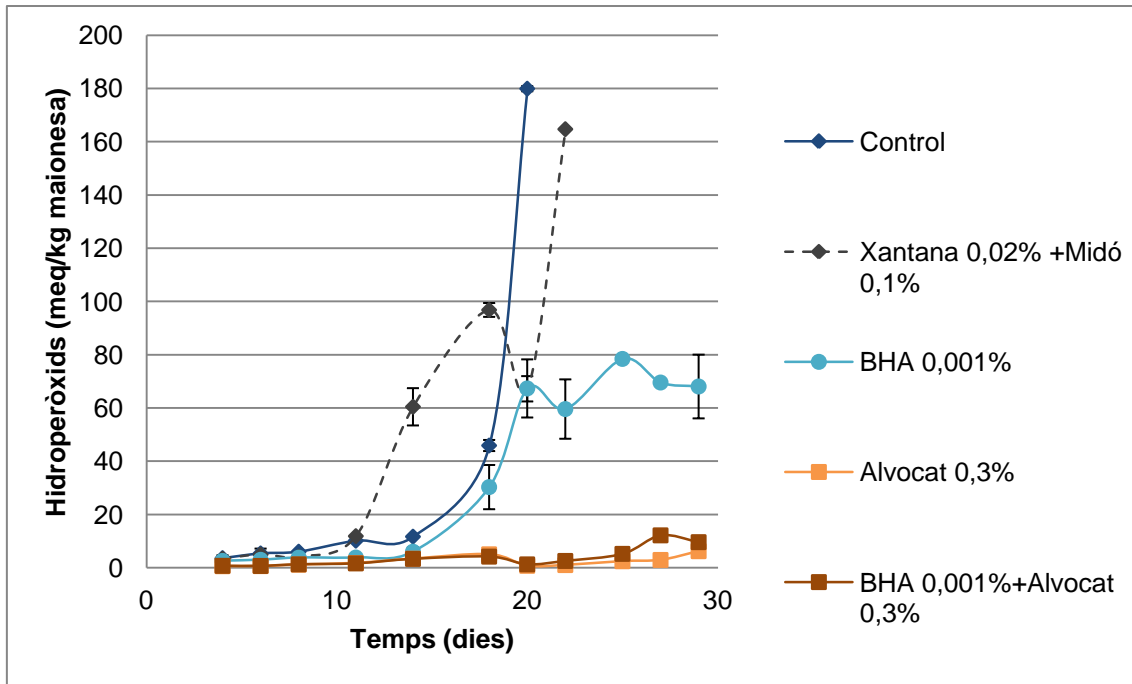
Per poder avaluar millor les diferències entre mostres que tenen valors de peròxids similars, es realitzen gràfiques separades segons l'extracte que porten i sempre amb els controls per a tenir una referència.



Gràfica 5.15 Evolució del Valor Peròxid de les mostres control de maionesa amb llet, oli de gira-sol i sal al llarg del temps

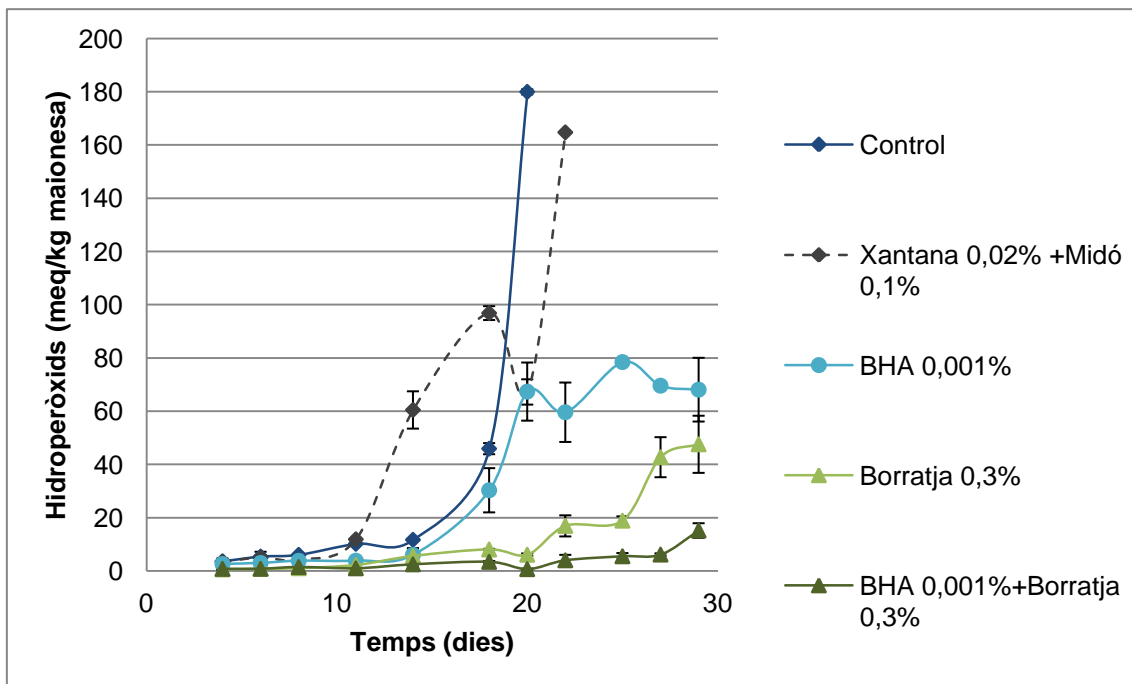
En la representació anterior, la Gràfica 5.15 es veu l'evolució de l'oxidació primària de les maioneses que no duen antioxidant. La mostra que conté goma xantana presenta una oxidació molt més pronunciada que el control, per tant es pot dir que és un additiu prooxidant en aquesta concentració.

La barreja de goma xantana amb midó té una oxidació elevada, com la del control (només amb llet, oli i sal). De les dades es pot concloure que la unió d'aquest dos espessants es contraresten en aquestes concentracions, ja que la mostra que conté només midó presenta una oxidació més moderada.



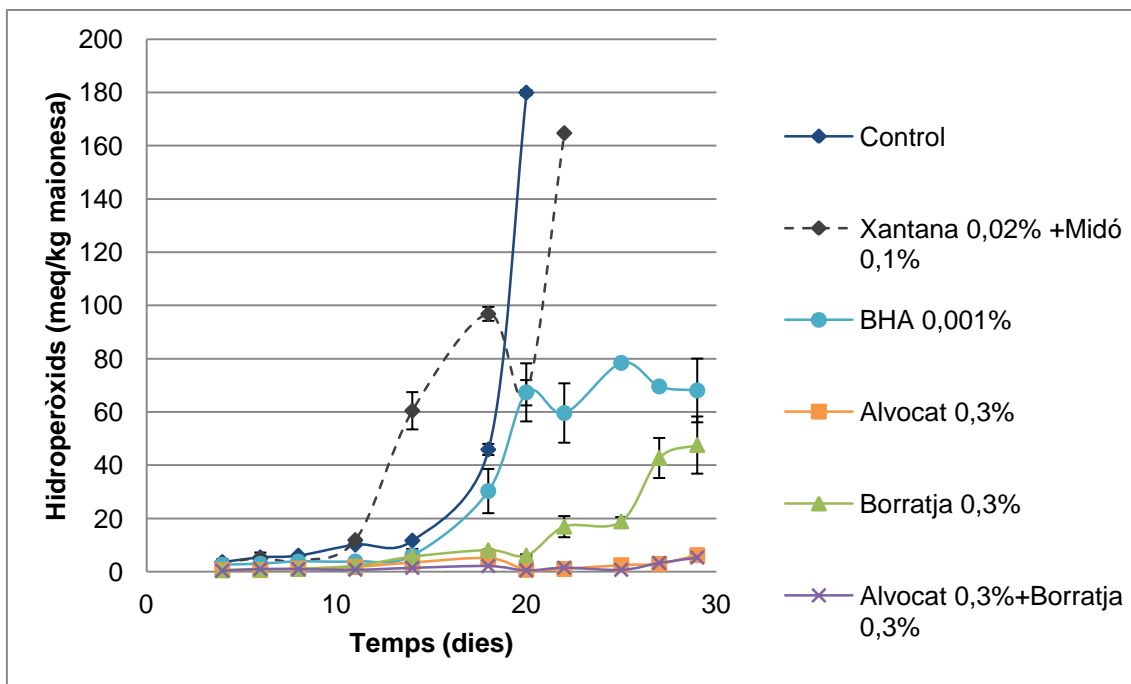
Gràfica 5.16 Evolució del Valor de Peròxid de les mostres d'alvocat de la maionesa feta amb llet, oli de gira-sol i sal al llarg del temps

Les dues mostres representades en la Gràfica 5.16 tenen el mateix comportament de protecció a l'oxidació primària. Aquest fet es deu a la concentració d'alvocat, ja que el BHA, en aquesta concentració, no té efecte protector.



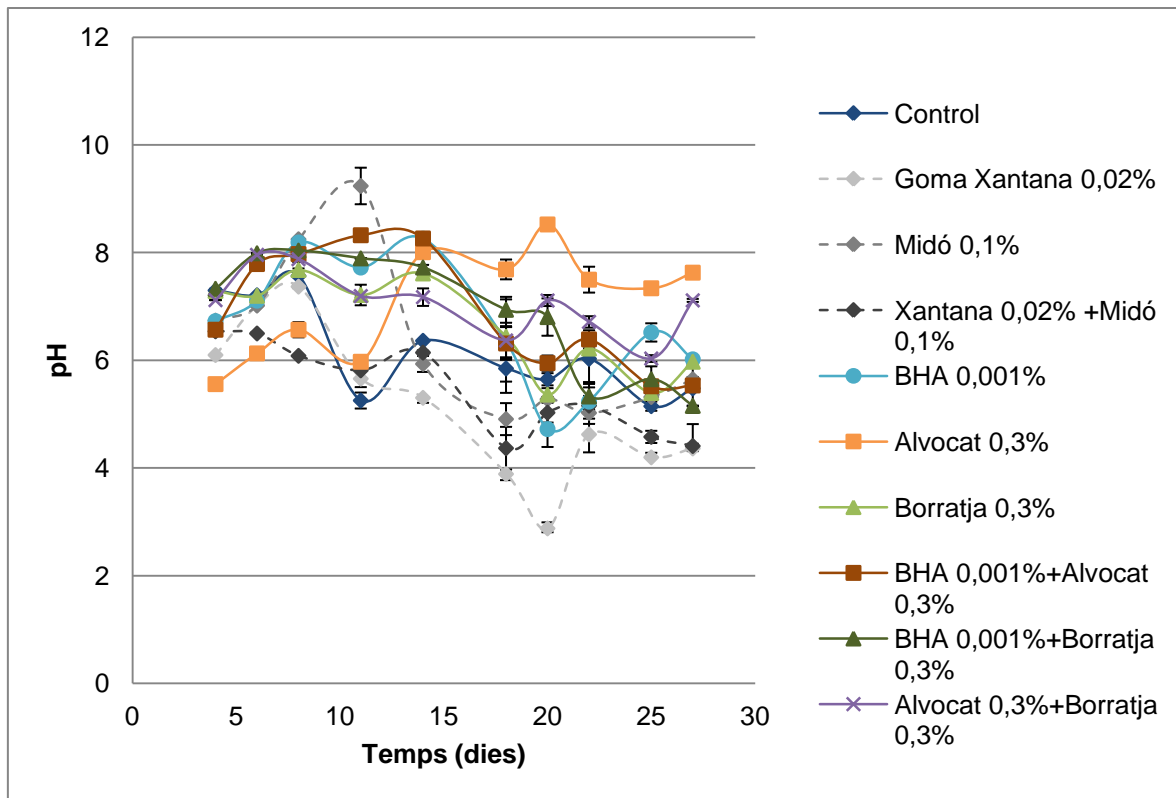
Gràfica 5.17 Evolució del Valor de Peròxid de les mostres de borratja de la maionesa feta amb llet, oli de gira-sol i sal al llarg del temps

La Gràfica 5.17 recull els valors d'hidroperòxids de l'oxidació primària de les mostres amb extracte de borratja respecte el temps. La mostra amb només borratja té una oxidació mitjana, es pot dir que fins el dia 20 protegeix de l'oxidació i a partir d'aquest moment deixa de fer efecte antioxidant. Per altra banda la unió de borratja i BHA no presenta oxidació fins a l'últim dia de realització de la prova. Per tant, aquesta mescla en aquestes concentracions respon a una millora de la protecció de l'oxidació que els dos antioxidants per separat.



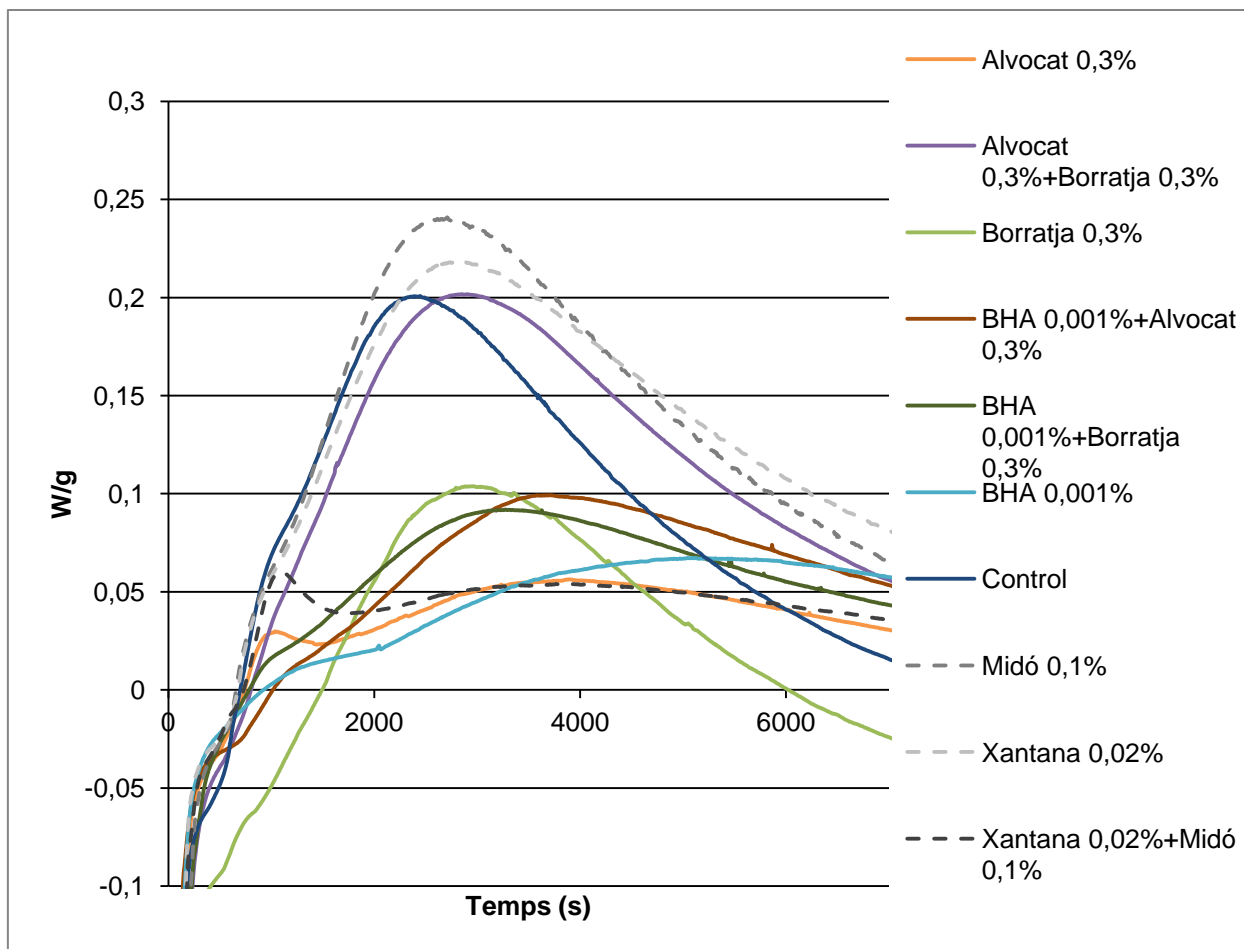
Gràfica 5.18 Evolució del Valor de Peròxid de les mostres amb alvocat i borratja de la maionesa feta amb llet, oli de gira-sol i sal al llarg del temps

Per últim només queda comparar la mostra amb alvocat i borratja conjuntament mitjançant la Gràfica 5.18 que agrupa els valors de meq/kg de maionesa durant 29 dies. Com es veu aquesta emulsió no presenta oxidació primària i presenta un comportament molt igual al de la maionesa amb, només, alvocat.



Gràfica 5.19 Evolució del pH de la maionesa feta amb llet, oli de gira-sol i sal al llarg del temps

En la Gràfica 5.19 s'agrupen les variacions de pH, que com es pot veure no segueixen cap tendència en cap de les mostres.



Gràfica 5.20 Evolució del DSC de la maionesa feta amb llet, oli de gira-sol i sal al llarg del temps

L'evolució de l'oxidació forçada durant 120 minuts es recull a la Gràfica 5.20. En aquest experiment es poden separar les mostres en tres grups. Les mostres que tenen el punt màxim al voltant de 0,2 W i que hi arriben entre 2400 i 2900 segons. Aquestes maioneses corresponen al midó, a la xantana, a la mescla de borratja i alvocat i el control. Aquestes són les mostres que presenten més resistència a l'oxidació.

Un altre grup és el de les mostres que presenten el punt màxim al voltant del valor 0,1 W; per tant es pot dir que tenen una oxidació intermèdia si es compara amb la resta de maioneses. Aquest grup el formen la borratja, la borratja amb BHA i l'alvocat amb BHA.

L'últim grup tracta de les mostres que tenen menys resistència a l'oxidació, que són les maioneses que contenen alvocat, BHA i la barreja de xantana amb midó. Aquestes corbes tenen una forma diferent de la resta, tenen pic al voltant dels 1000 segons i després un màxim una mica més pronunciat, però no gaire a partir dels 3800 segons.

Per a veure millor les diferències es destaca el punt màxim de la gràfica en la Taula 5.14.

	Temps (s)	W/g
Alvocat 0,3%	3888	0,056
Alvocat 0,3%+Borratja 0,3%	2852	0,202
Borratja 0,3%	2956	0,104
BHA 0,001% + Alvocat 0,3%	3708	0,099
BHA 0,001% + Borratja 0,3%	3272	0,092
BHA 0,001%	5116	0,067
Control	2444	0,201
Midó 0,1%	2708	0,241
Xantana 0,02%	2868	0,218
Xantana 0,02% + Midó 0,1%	1084	0,060

Taula 5.14 Punts de valors màxims de la corba DSC de la maionesa amb llet, oli de gira-sol i sal

Comparant els resultats dels dos mètodes emprats no es poden extreure conclusions conjuntes, ja que cadascuna de les proves realitzades donen diferents mostres com a més o menys oxidades. Per exemple, a grans trets, en el valor de peròxid les mostres que tenen menys resistència a l'oxidació són les que presenten més resistència a l'oxidació en el DSC.

Encara que hi ha algunes mostres que donen resultats similars com ara la maionesa que conté com antioxidant una mescla d'extracte d'alvocat i borratja dona un resultat similar en les dues proves. Que en els dos casos té poca oxidació al llarg de l'experiència. O la borratja que es troba en una oxidació intermèdia o fins i tot la mescla de midó amb xantana.

Per finalitzar es conclou que aquest experiment no és vàlid, ja que els resultats coincidents en algunes maioneses es tenen per comparació amb la resta de mostres.

5.4.3. Anàlisi estadística

Amb el programa Minitab es realitza una ANOVA (anàlisi de variància) d'un factor, en aquest cas és sobre la concentració d'antioxidant que porta cadascuna de les mostres.

Es segueix el mateix raonament que en l'anàlisi estadística de l'apartat 5.2.3. I s'obtenen les dades del temps en què el valor de peròxid és igual a 10 meq/kg maionesa. Aquests càlculs es resumeixen en la Taula 5.15.

Mostra	Temps (dies)
Control	10,87
	12,19
Goma Xantana 0,02%	6,73
	6,72
Midó 0,1%	16,48
	14,51
Xantana 0,02% + Midó 0,1%	10,27
	10,26
BHA 0,001%	15,05
	14,39
Borratja 0,3%	20,61
	20,93
BHA 0,001%+Alvocat 0,3%	26,56
	26,27
BHA 0,001%+Borratja 0,3%	27,66
	28,13

Taula 5.15 Temps que triga cada mostra en arribar a VP=10

Nota: Les mostres que contenen Alvocat 0,3% i Alvocat 0,3% i Borratja 0,3% no arriben a aquest valor, per tant, no forma part de l'anàlisi estadística.

S'introdueixen les dades de la Taula 5.15 al programa, s'aplica l'anàlisi i s'obtenen les següents dades:

Fuente GL SC MC F P

grupe3 7 818,559 116,937 289,34 0,000

Error 8 3,233 0,404

Total 15 821,792

Control	11,530±0,933 ^a
Goma Xantana 0,02%	6,725±0,007 ^b
Midó 0,1%	15,495±1,393 ^c
Xantana 0,02%+ Midó 0,1%	10,265±0,007 ^a
BHA 0,001%	14,720±0,467 ^c
Borratja 0,3%	20,770±0,226 ^d
BHA 0,001%+ Alvocat 0,3%	26,415±0,205 ^e
BHA 0,001%+ Borratja 0,3%	27,895±0,332 ^e

Taula 5. 16 Temps mig de les maioneses amb llet, oli de gira-sol i sal

Les dades són la mitjana \pm desviació estàndard del temps. Els valors amb la mateixa lletra al superíndex no són significativament diferents ($\alpha \leq 0,05$).

5.4.4. Millores

Caldria simplificar l'experiment, ja que en aquest hi ha massa variables a controlar.

S'hauria de fer una anàlisi d'oxidació secundària per a seguir l'oxidació de les mostres que presenten un grau d'oxidació primària elevat abans d'acabar l'experiment.

La mostra que conté l'antioxidant BHA hauria de portar més concentració, ja que en aquest cas s'ha oxidat més que algunes mostres amb extracte i no ha fet la funció inicial de control positiu i referència per a les altres maioneses.

5.5. Experiment 4

5.5.1. Condicions de l'experiment

En aquest cas només es realitzaran proves amb oli i l'extracte de la planta. Prèviament s'ha realitzat una prova per determinar les condicions de l'experiment.

Les variables que s'han de determinar són la temperatura de l'estufa, 40 o 50 °C, i si la mostra es deixa emmagatzemada amb el vial amb tap o sense.

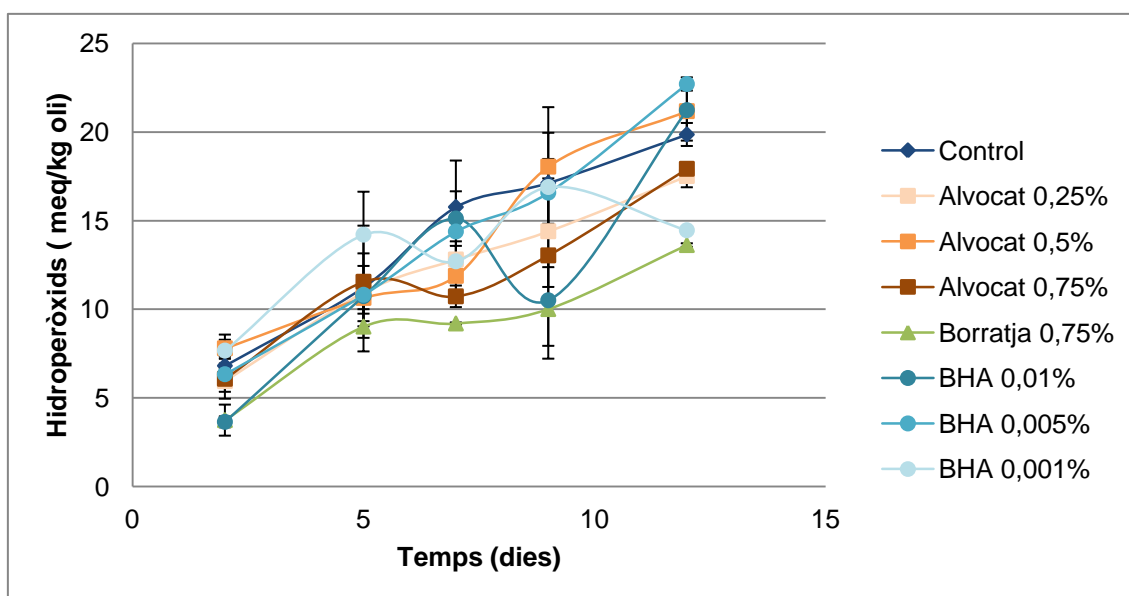
Mostra	Valor Peròxid
50-Cànem-Destapada	13,65
50-Cànem-Tapada	15,22
50-Girasol-Destapada	16,77
50-Girasol-Tapada	8,21
40-Cànem-Tapada	9,48
40-Cànem-Destapada	7,37
40-Girasol-Tapada	12,18
40-Girasol-Destapada	8,87

Taula 5.17 Proves de les condicions de l'experiment d'oli de cànem i gira-sol

A partir de les dades de la Taula 5.17 es decideix realitzar l'experiment a 40°C i amb els vials tapats. Ja que no hi ha diferències prou significatives en les variables estudiades.

5.5.2. Resultats

5.5.2.1. Oli de cànem



Gràfica 5.21 Evolució del Valor de Peròxid de l'oli de cànem al llarg del temps

La Gràfica 5.21 agrupa l'evolució de l'oxidació respecte el temps de realització de l'experiment (12 dies). La tendència de totes les mostres és d'oxidació, encara que no

massa pronunciada. A més a més no hi ha una diferència significativa entre els diversos olis. Per tant, es va decidir d'aturar la valoració de l'oxidació, ja que el que es vol demostrar en aquest projecte és la protecció de les mostres amb els diferents extractes.

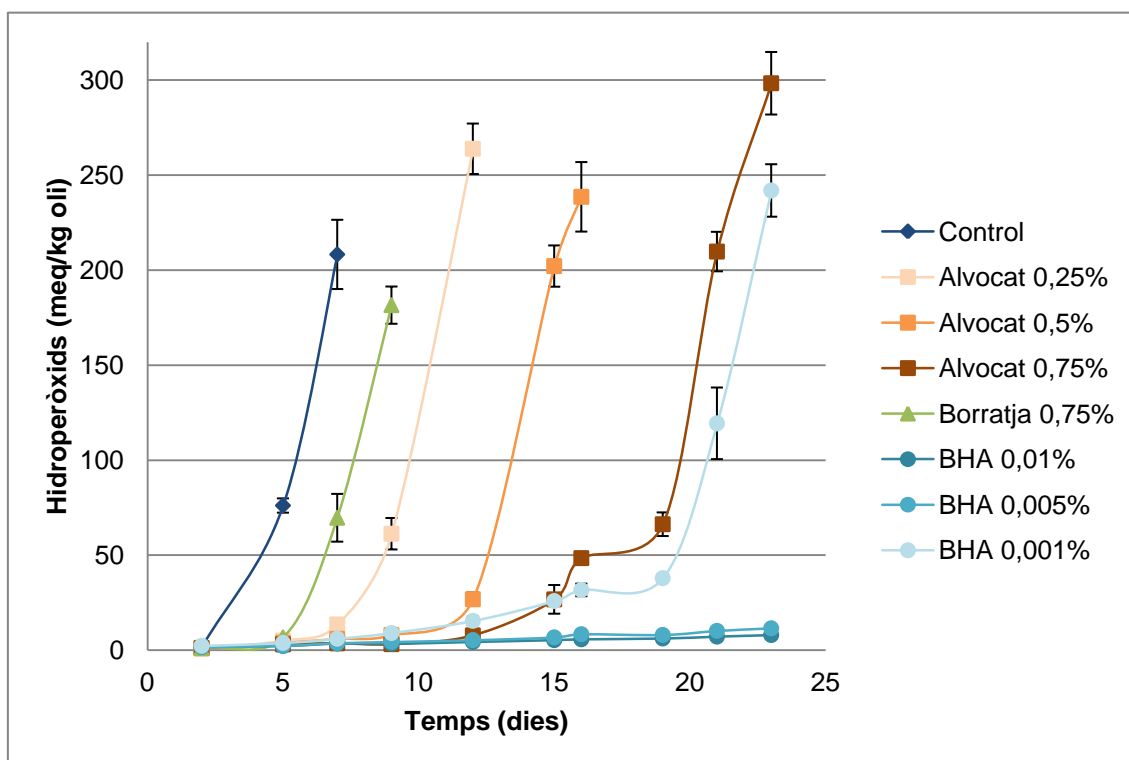
Dia	8
Control	8,052
Alvocat 0,25%	7,961
Alvocat 0,5%	7,304
Alvocat 0,75%	7,420
Borratja 0,75%	3,816
BHA 0,01%	8,646
BHA 0,005%	7,956
BHA 0,001%	7,575

Taula 5.18 Valors de TBARS de l'oli cànem el dia 8

La Taula 5.18 conté els valors d'oxidació secundària obtinguts a partir del mètode TBARS. Només es va arribar a realitzar un dia, ja que es veu que no hi ha diferències significatives entre mostres. Tot i que la borratja presenta un valor molt més inferior que la resta d'olis.

Dels dos mètodes realitzats, s'extreuen les mateixes conclusions: No hi ha diferències entre mostres. Per aquest motiu es van deixar de realitzar les proves, ja que no complien amb un dels objectius d'aquest projecte.

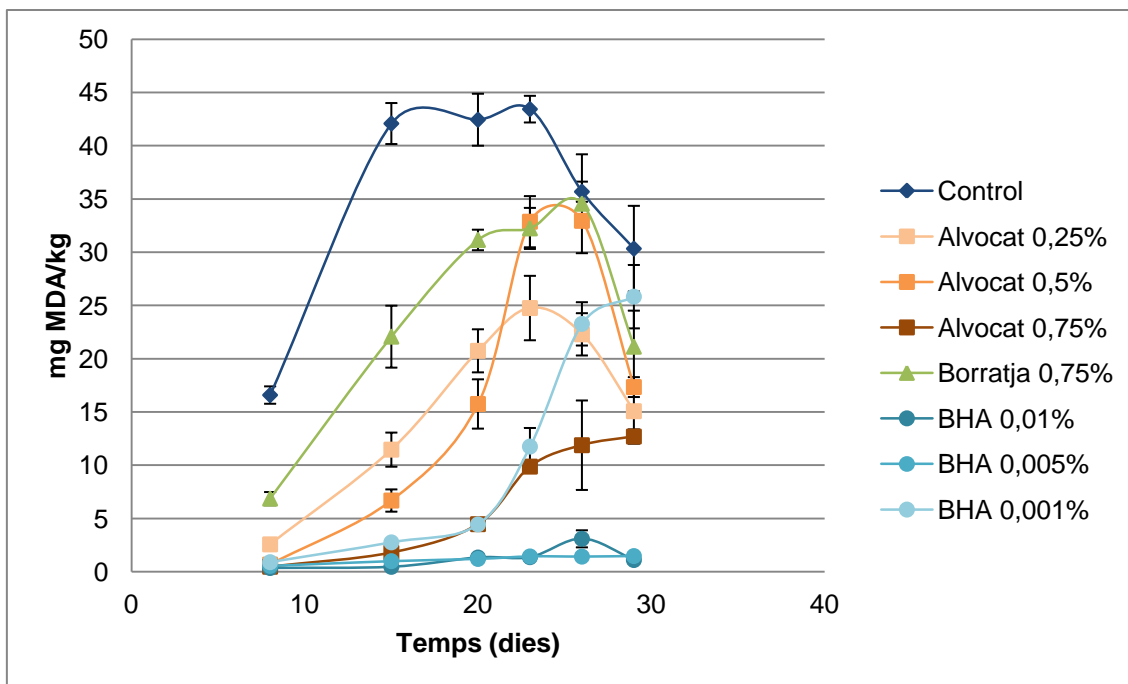
5.5.2.2. Oli de gira-sol



Gràfica 5.22 Evolució del Valor de Peròxid de l'oli de gira-sol al llarg del temps

En la representació de la Gràfica 5.22 es veu l'evolució de l'oxidació primària durant un temps de 23 dies. En aquesta experiència es veu clarament com s'oxiden la majoria de mostres, ja que arriben a un valor de peròxid de 200. La primera mostra en oxidar-se és el control, ja que no conté cap antioxidant addicional. A continuació la borratja, com s'havia vist en experiments anteriors té menys protecció que l'extracte de l'alvocat. En aquest cas es veu clarament que per una mateixa concentració d'antioxidant, de borratja i alvocat, el primer addiciona poca resistència a l'oxidació de la mostra.

Després vénen els tres olis que contenen alvocat i el que presenta menys resistència a l'oxidació és el de menys concentració i el que més el de més concentració, com era d'esperar. Per últim passa el mateix amb les mostres de BHA, com més concentració més triga la mostra en presentar signes d'oxidació. L'oli amb 0,001% de BHA presenta una evolució d'oxidació com la del alvocat 0,75%. Les altres dues mostres no arriben a presentar una oxidació significativa comparada amb la resta, per tant fan la funció de control negatiu adientment.



Gràfica 5.23 Evolució del TBARS de l'oli de gira-sol al llarg del temps

La Gràfica 5.23 agrupa l'oxidació secundària de les mostres d'oli de gira-sol durant 29 dies. Fins el dia 23, les mostres segueixen la tendència obtinguda en l'oxidació primària. Presenten menys resistència a l'oxidació per l'ordre següent: control, borratja, alvocat 0,25%, alvocat 0,5%, alvocat 0,75% i BHA 0,001%. I els dos olis amb antioxidant sintètic BHA amb concentracions 0,01 i 0,005% no presenten oxidació secundària.

A partir del dia 23 hi ha mostres que disminueixen els mg MDA/ kg, com el control, la borratja, l'alvocat 0,25 i 0,5%. En canvi l'alvocat 0,75% i el BHA 0,001% segueixen la seva oxidació, ja que encara no havien arribat al seu màxim. Aquest canvi pot ser a causa de la formació de tot tipus de reaccions que no es poden avaluar o a la nova preparació del reactiu BHA/metanol i aquest pot protegir més les mostres de l'oxidació.

A partir de l'oxidació primària i secundària s'extreuen les mateixes conclusions:

- Les concentracions de BHA 0,005 i 0,01 % no s'oxiden
- La borratja a la mateixa concentració que l'alvocat presenta menys resistència a l'oxidació.
- Per les mostres d'alvocat i BHA com més concentració conté l'oli menys s'oxida la mostra.
- La concentració de 0,75% d'extracte d'alvocat presenta la mateixa evolució a l'oxidació que l'oli amb 0,001% de BHA.

5.5.3. Anàlisi estadística

Amb el programa Minitab es realitza una ANOVA (anàlisi de variància) d'un factor, en aquest cas és sobre la concentració d'antioxidant que porta cadascuna de les mostres.

Es segueix el mateix raonament que en l'anàlisi estadística de l'apartat 5.2.3. I s'obtenen les dades del temps, el valor de peròxid del qual és igual a 10 meq/kg oli. Aquests càlculs es resumeixen en la Taula 5.19.

Mostra	Temps (dies)
Control	3,08
	4,03
	5,39
Alvocat 0,25%	4,39
	4,55
	4,36
Alvocat 0,5%	4,32
	4,34
	5,16
Alvocat 0,75%	3,66
	6,4
	6,02
Borratja 0,75%	7,46
	11,16
	4,87
BHA 0,01%	4,2
	5,24
	4,21
BHA 0,005%	4,04
	4,53
	4,95
BHA 0,001%	2,79
	3,72
	4,25

Taula 5.19 Temps que triga cada mostra en arribar a VP=10

S'introdueixen les dades de la Taula 5.19 al programa, s'aplica el mètode de l'ANOVA i s'obtenen les següents dades:

Fuente GL SC MC F P

grupe4c 7 34,91 4,99 2,68 0,049

Error 16 29,79 1,86

Total 23 64,70

Control	4,167±1,161 ^{ab}
Alvocat 0,25%	4,433±0,102 ^{ab}
Alvocat 0,5%	4,607±0,479 ^{ab}
Alvocat 0,75%	5,360±1,484 ^{ab}
Borratja 0,75%	7,830±3,161 ^a
BHA 0,01%	4,550±0,598 ^{ab}
BHA 0,005%	4,507±0,455 ^{ab}
BHA 0,001%	3,587±0,739 ^b

Taula 5. 20 Temps mig de les mostres d'oli de gira-sol

Les dades són la mitjana ± desviació estàndard del temps. Els valors amb la mateixa lletra al superíndex no són significativament diferents ($\alpha \leq 0,05$).

Es realitza el mateix procediment per a les mostres amb oli de gira-sol. Les dades del temps obtingudes en què el valor de peròxid és igual a 10meq/kg oli són a la Taula 5.21.

Mostra	Temps (dies)
Control	2,36
	2,35
	2,4
Alvocat 0,25%	6,19
	6,18
	7,64
Alvocat 0,5%	9,62
	9,12
	9,68
Alvocat 0,75%	10,02
	12,43
	12,46
Borratja 0,75%	5,97
	5,15
	5,08
BHA 0,005%	20,64
	20,82
	21,48
BHA 0,001%	9,69
	9,42
	9,33

Taula 5.21 Temps que triga cada mostra en arribar a VP=10

Nota: La mostra que conté BHA amb una concentració de 0,01% no arriba a aquest valor, per tant, no forma part de l'anàlisi estadística.

S'introdueixen les dades de la Taula 5.21, s'aplica l'anàlisi i s'obtenen els següents resultats:

Fuente	GL	SC	MC	F	P
grupe4g	6	635,935	105,989	229,20	0,000
Error	14	6,474	0,462		
Total	20	642,409			

Control	2,370±0,026 ^a
Alvocat 0,25%	6,670±0,840 ^b
Alvocat 0,5%	9,473±0,307 ^c
Alvocat 0,75%	11,637±1,400 ^d
Borratja 0,75%	5,400±0,495 ^b
BHA 0,005%	20,980±0,442 ^e
BHA 0,001%	9,480±0,187 ^c

Taula 5. 22 Temps mig de les mostres d'oli de gira-sol

Les dades són la mitjana ± desviació estàndard del temps. Els valors amb la mateixa lletra al superíndex no són significativament diferents ($\alpha \leq 0,05$).

En aquesta anàlisi la mostra amb alvocat 0,5% i BHA 0,001% no són significativament diferents. Encara que en la Gràfica 5.22 la mostra de BHA 0,001% s'assembla més a la d'alvocat 0,75%. Aquest fet es deu a que l'anàlisi estadística només correspon a un punt de l'evolució de l'oxidació primària.

6. Cost del Projecte

En aquest projecte es tenen en compte els costos de reactius, els aliments, el material d'un sol ús, d'amortització dels aparells i de personal. El material de vidre i els costos de l'energia, electricitat i aigua, no es comptabilitzen en el cost del projecte, ja que aquests es poden menysprear respecte de la resta.

6.1. Reactius

El cost dels reactius es calcula com:

$$Cost\ de\ reactius = \sum Cost\ unitari\ (€) \cdot núm.\ unitats \quad (Eq.\ 11)$$

En la Taula 6.1 es detalla la quantitat utilitzada de tots el reactius

Reactiu	Quantitat	Preu unitari	Preu total (€)
Etanol	5 l	72,14€/5 l	72,14
Òxid d'Alumini	4 kg	88,99€/1 kg	355,96
BHA	4,5 g	18,40€/100 g	0,83
Àcid clorhídric	55 ml	32,20€/2,5 l	0,71
Clorur de ferro II tertrahidratat	1,6 g	21€/50 g	0,67
Tiocianat d'amoni	121 g	49,81€/500 g	12,05
Àcid tricoloro acètic	75 g	118,58€/1 kg	8,89
Àcid tiobarbituric	1,9 g	150,50€/100 g	2,86
p-anisidina	0,2 g	25,50€/100 g	0,05
Isoocta	340 ml	82,50€/1 l	28,05
Àcid acètic glacial	84 ml	41,60€/1 l	3,49
Metanol	40 ml	62,41€/ 5 l	0,5
TOTAL			486,58

Taula 6.1 Cost dels reactius utilitzats en el projecte

6.2. Aliments

El cost dels aliments es calcula seguint la mateixa equació que per als reactius (Eq.11).

A la Taula 6.2 es descriuen les quantitats gastades dels diferents aliments emprats per a realitzar l'estudi.

Aliment	Quantitat	Preu unitari	Preu total (€)
Oli de gira-sol	5 l	1,22€/1 l	6,10
Ous de gallina	1 dotzena	1,20€/dotzena	1,20
Llet desnatada	3 l	0,93€/1 l	2,79
Goma xantana	1g	22,55€/600 g	0,04
Midó de moresc	1g	1€/400 g	0,01
Sal	20g	0,69€/1 kg	0,01
Rovell líquid	1kg	8,08€/1 kg	8,08
Maionesa comercial	1 u	1,34€/ un	1,34
Oli de cànem	120ml	23,95€/500 ml	5,75
TOTAL			25,32

Taula 6.2 Cost dels aliments utilitzats en el projecte

6.3. Material

El cost del material es comptabilitza tal i com s'ha fet per als reactius, seguint (Eq 11).

Tot seguit, a la Taula 6.3 es mostra el resum de les quantitats de cadascun dels materials utilitzats.

Material	Quantitat (unitats)	Preu unitari	Preu total (€)
Vials de vidre àmbar de 30 ml	100	22,15€/110 u	20,14
Cubetes de plàstic de 4ml PMMA	310	8,37€/100u	25,95
Cubetes de volum reduït PMMA	120	8,37€/100u	10,04
Eppendors de 1,5 ml	1500	3,56€/500 u	10,68
Eppendors de 2 ml	230	5,98€/500u	2,75
TOTAL			69,56

Taula 6.3 Cost del material gastat durant el projecte

6.4. Amortització dels aparells

En aquest apartat es calcula el cost que representa la utilització dels aparells emprats en la realització del projecte. S'ha considerat que tots els instruments específics utilitzats són actius immobilitzats, perquè es troben al laboratori durant un cert temps, superior a un any.

Els equips del laboratori es canvien o es retiren quan ja no funcionen o són obsolets. Per tant al final de la seva vida útil no tenen cap valor econòmic, per això es considera que el valor residual serà de 0 €. I el valor d'amortització serà el preu de compra.

El mètode de càlcul es detalla a continuació:

$$Amortització = \frac{Valor\ amortitzable\ (€)}{Vida\ útil\ (anys) \cdot \frac{365\ dies}{any}} \cdot Període\ d'utilització\ (dies) \quad (Eq. 12)$$

Cal tenir en compte que:

$$Valor\ amortitzable\ (€) = Valor\ d'adquisició\ (€) - Valor\ residual\ (€) \quad (Eq. 13)$$

El valor residual és el valor del bé al final de la seva vida útil que com s'ha comentat anteriorment es considera nul.

Per tant, l'equació (13) varia de la següent manera:

$$\text{Valor amortitzable (€)} = \text{Valor d'adquisició (€)} \quad (\text{Eq. 14})$$

El temps de realització de la part experimental del projecte ha estat de 7 mesos, encara que l'ús dels aparells no ha estat diari. A la Taula 6.4 que es troba a continuació es detallen els dies d'ús de cadascun dels aparells.

Aparell	Valor amortitzable (€)	Vida útil (anys)	Període d'utilització (dies)	Amortització (€)
Ultra-turrax	925	10	15	3,80
DSC	25000	15	20	91,32
Espectrofotòmetre	1200	12	75	20,55
Ultrasò	900	5	60	29,59
Bany	2150	10	5	2,95
Vòrtex	450	8	30	4,62
Punta Ultra-turrax gran	710	5	10	3,89
Punta Ultra-turrax petita	710	5	5	1,95
pH metre	770	3	45	31,64
Centrifuga	470	10	20	2,58
Balança	1480	10	85	34,47
Bomba	450	5	10	2,47
Estufa	1800	15	120	39,45
TOTAL				269,27

Taula 6.4 Cost de l'amortització dels aparells

6.5. Personal

Per al càlcul de cost de personal s'ha de tenir en compte les hores treballades, el sou del treballador (sou brut) i el cost que té l'empresa de seguretat social (SS) de cada treballador. Per tant, el cost de personal es calcula mitjançant l'expressió següent:

$$Cost\ de\ personal\ (\text{€}) = RH(hores \cdot persona) \cdot \frac{SBA + SS \left(\frac{\text{€}}{any \cdot persona} \right)}{\frac{núm\ hores\ treballades}{any}} \quad (\text{Eq. 15})$$

On:

RH: recursos humans assignats al projecte (hora·persona)

SBA: sou brut d'una persona

SS: quota de la seguretat social (0,32·SBA)

Cadascun dels treballadors té una categoria diferent i no té el mateix sou, per tant el cost total serà:

$$Cost\ de\ personal\ (\text{€}) = \sum_{Cats} Cost\ de\ personal\ (\text{€}) \quad (\text{Eq. 16})$$

Cat.: categoria

Cadascuna de les categories professionals existents estan recollides al XVII Conveni General de la Indústria Química (2013-2014) que n'estableix 8. A continuació es defineixen el tipus de grups de treballadors que han participat en el projecte.

- **Categoria professional 2.** Funcions que consisteixen en operacions realitzades seguint un mètode de treball precís i concret, amb alt grau de supervisió, que normalment exigeixen coneixements professionals de caràcter elemental, amb possible utilització d'elements electrònics. En el cas d'aquest projecte es refereix a ajudants o tècnics de laboratori.
- **Categoria professional 5.** S'inclouen en aquest grup la realització de les funcions d'integrar, coordinar i supervisar l'execució de diverses tasques homogènies amb la responsabilitat d'ordenar el treball de diversos col·laboradors. Inclou, a més a més, la realització de tasques que tot i no implicar ordres de treball, tenen un contingut intermedi d'activitat intel·lectual i de relacions humanes. En aquest cas és l'autor del projecte.
- **Categoria professional 7.** Inclou les funcions que consisteixen en la realització d'activitats complexes amb objectius definits, i amb un alt grau d'exigència en els factors d'autonomia i responsabilitat. Dirigeixen normalment un conjunt de funcions que comporten una activitat tècnica o professional especialitzada. Fa referència al tutor del projecte.

Aquest conveni també fixa el màxim d'hores de treball efectiu que es pot realitzar durant el període d'un any, que són: 1752 hores. Cadascuna de les categories té un salari mínim brut anual i per tant, el que cobra per hora treballada.

<i>Grup professional</i>	<i>Euros/any (€)</i>	<i>Euros/hora (€)</i>
2	15.253,45	8,71
5	20.955,07	11,96
7	29.794,13	17,01

Taula 6.5 Salari mínim brut anual dels grups professionals

Mitjançant les dades de la Taula 6.5 es pot calcular el cost dels recursos humans del projecte.

<i>Grup professional</i>	<i>Desglossament RH</i>		<i>SB (€/h)</i>	<i>SB (€)</i>	<i>SS (€)</i>	<i>Cost total (€)</i>
	<i>Pers.</i>	<i>Hores/pers.</i>				
Tècnic de laboratori (2)	1	40	8,71	325,6	104,192	429,79
Projectista (5)	1	450	11,96	5382	1722,24	7104,24
Professor (7)	1	60	17,01	1020,6	326,592	1347,19
TOTAL						8911,32

Taula 6.6 Cost total dels recursos de personal

6.6. Total

El cost total del projecte es resumeix en la taula que es mostra a continuació.

	Import (€)
Reactius	486,58
Aliments	25,32
Aparells	269,27
Material	69,56
Personal	8911,32
TOTAL	9762,05

Taula 6.7 Cost total del projecte

Per tant, el cost total del projecte és de 9.762 €.

7. Impacte Ambiental

L'objectiu d'aquest projecte és realitzar un estudi amb antioxidants naturals que procedeixen dels residus. En un futur, aquests antioxidants naturals poden arribar a ser una alternativa als antioxidants sintètics. D'aquesta manera l'experiment tracta de reduir l'impacte ambiental tant com de reaprofitar i revaloritzar els residus i disminuir el cost de fabricació i energètic en la fabricació d'antioxidants sintètics.

Per una altra banda també s'han de tenir en compte els residus que es produeixen durant la realització dels diferents experiments, ja que s'han utilitzat diversos reactius perjudicials pel medi ambient o nocius per a organismes vius. Per tant, es duu a terme una taula amb la classificació dels diferents residus generats i el seu origen. Un cop classificats aquests residus s'envien a una planta de tractament de residus externa a la universitat.

<i>Residu</i>	<i>Origen</i>	<i>Classificació</i>
Etanol	Varis	Dissolvents orgànics no halogenats
Metanol	Varis	Dissolvents orgànics no halogenats
Ferrocianur en base d'etanol	Reactiu de Valor peròxid	Dissolvents orgànics amb metalls
Àcid acètic glacial	p-anisidina	Dissolucions àcides
Isooctà	p-anisidina	Dissolvents orgànics no halogenats
Àcid clorhídric	Reactiu de VP i TBARS	Dissolucions àcides
Àcid tiobarbitúric	Reactiu TBARS	Dissolucions àcides
Àcid tricloro acètic	Reactiu TBARS	Dissolucions àcides
Alúmina	Eliminació antioxidants oli	Residus sòlids
Maioneses	Mostra experiment	Olis
Oli	Mostra experiment	Olis

Taula 7.1 Classificació dels residus generats

Conclusions

La formulació de la maionesa s'ha realitzat amb llet desnatada i oli de gira-sol, extraient-ne els antioxidants naturals que porta, amb uns percentatges de 27% i 73% respectivament. Per aconseguir una millor consistència se li ha afegit goma xantana amb un 0,02% i midó amb un 0,1%. Finalment s'hi ha afegit sal per donar sabor i assemblar-se més a una maionesa comercial.

En tots els experiments s'ha complert que la protecció de l'oxidació és proporcional a les concentracions dels antioxidants afegits. L'extracte de borratja protegeix menys que l'extracte d'alvocat, en la mateixa concentració.

En la maionesa amb llet i oli de gira-sol, el BHA (0,05%) protegeix 13 vegades més de l'oxidació que l'alvocat (0,3%) i aquest protegeix 1,5 vegades més la maionesa de l'oxidació que la mostra control.

La maionesa comercial té més resistència a l'oxidació que la formulada al laboratori.

S'ha treballat amb oli de cànem (té pocs antioxidants naturals) i oli de gira-sol afegint-hi antioxidants. En el primer cas no s'han trobat diferències significatives entre mostres. En el segon es comprova que el comportament de la mostra amb BHA (0,001%) és similar a la mostra amb alvocat (0,75%).

Les anàlisis amb DSC s'acostumen a realitzar amb olis, la majoria lubricants, derivats del petroli o per produir bio-diesel. S'ha trobat escassa bibliografia de la seva utilització en olis d'ús alimentari.

Les condicions idònies per dur a terme l'anàlisi de DSC han estat 130°C amb un flux d'oxigen de 100 ml/min i d'una duració de 120 minuts.

S'han trobat diferències entre mostres, encara que aquestes són petites. L'ordre del grau d'oxidació de les mostres, de més a menys resistent, no correspon amb el que s'esperava ni amb el que s'ha trobat a través dels mètodes d'oxidació primària i secundària.

Les recomanacions futures per a seguir amb aquest estudi són:

- Aprofundir en el mètode DSC amb maioneses i realitzar-lo en olis d'ús alimentari.
- Trobar un model matemàtic d'ajust del valor de peròxid per a les mostres d'oli.

Agraïments

Agraeixo a Maria Pilar Almajano, la meva tutora, per proposar-me i donar-me l'oportunitat per poder realitzar aquest projecte. Li dono gràcies per ajudar-me durant la realització dels diferents experiments i les propostes de millora que van anar sorgint. També per la possibilitat de realitzar un projecte de caire experimental, aprendre profundament el treball d'un laboratori, la dedicació i la constància que es necessita i els coneixements sobre antioxidants i les seves aplicacions.

Gràcies als meus companys de laboratori, Francisco, Gaby, Sara, Júlia i Laia, que durant aquests mesos sempre han estat disposats a donar un cop de mà quan l'he necessitat.

Al professor Xavier Ramis pel seu temps i per deixar-me utilitzar l'aparell DSC.

Als meus pares i a la meva germana per donar-me suport i que des del principi han cregut en mi per arribar a acabar aquesta carrera tot i les dificultats viscudes, sobretot al començament. I per donar-me l'oportunitat d'estudiar fora de casa, per donar-me ànims i ajudar-me a no rendir-me durant aquest llarg camí. Al final tot acaba donant els seus fruits.

A l'avi Pep que sempre em preguntava com anava la carrera i que espero que estigui orgullós del que he aconseguit allà on sigui i que sempre em deia que la química no era lo seu.

A les meves amigues, sobretot a la Laia i la Laura, pels Nadals a la biblioteca i els estius a la platja entre d'altres coses.

A les meves companyes de carrera ja que totes han aportat el seu granet de sorra que m'ha fet arribar fins aquí, ja sigui compartint apunts, estudiant juntes o anant a sopar per desconnectar, les quals han passat de companyes a amigues durant aquest temps.

Caminante, no hay camino,

se hace camino al andar.

Antonio Machado

Bibliografia

Referències Bibliogràfiques

AMAKURA et alt. (2000) *High-performance liquid chromatographic determination with photodiode array detection of ellagic acid in fresh and processed fruits*. Journal of Chromatography A, 896(1-2), 87

CIBULOKOVÀ, CERTÍK I DUBAJ (2014) *Thermooxidative stability of poppy seeds studied by non-isothermal DSC measurements*, Food Chemistry

CORDEIRO et alt. (2013) *Rancimat and PDSC accelerated techniques for evaluation of oxidative stability of soybean oil with plant extracts*, Springer

GUPTA and SING (2010) *Borago officinalis linn. An important medicinal plant of mediterranean region: review*

HOLLMAN and ARTS (2000) *Flavonols, flavones and flavanols* - Journal of the Science of Food And Agriculture 80(7): 1081- 1093

KISHK and ELSHESHETAWY (2013) *Effect of ginger powder n the mayonnaise oxidative stability, rheological measurements, and sensory characteristics* Annals of Agricultural Sciences, Volume 58, Issue 2, December 2013, Pages 213-220

LI et alt. (2014) *Antioxidative effect of purple corn extracts during storage of mayonnaise*, Food Chemistry

MANACH et alt. (2004). *How should we assess the effects of exposure to dietary polyphenols in vitro?* The American Journal of Clinical Nutrition, 80(1), 15.

MARTINEZ-VALVERDE, PERIAGO and ROS (2000). *Nutritional meaning of the phenolic compounds from the diet*. Archivos Latinoamericanos De Nutrición, 50(1), 5.

MHAMDI et alt.(2007) *Biochemical characterization of borage (borago Officinalis l.) Seeds*, Food Biochemistry

MORALES-AIZPURÚA and TENUTA-FILHO (2005) *Oxidation of colesterol in mayonnaise during storage*, Food Chemistry

NASCIMENTO et alt. (2012) *Ethanollic extracts of Moringa oleifera Lam*, Springer

ORDOÑEZ et alt. *Tecnología Alimentaria volumen I componentes de los alimentos y procesos* Editorial Sintesi, 1998

ORDOÑEZ et alt. *Tecnología Alimentaria volumen II Alimentos de origen animal* Editorial Sintesi, 1998

POKORNY, YANISHLIEVA y GORDON, *Antioxidantes de los alimentos, Aplicaciones prácticas* Editorial Acribia, 2001

PRIOR, WU, and SCHAICH (2005) *Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53(10), 4290.

SANCHEZ-MORENO (2002). *Review: Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems*. Food Science and Technology International, 8(3), 121.

SCHLESIER et alt. (2002). *Assessment of antioxidant activity by using different in vitro methods*. Free Radical Research, 36(2), 177.

SIMON et alt. (2000) *Analysis of the Induction Period of Oxidation of Edible Oils by Differential Scanning Calorimetry*

ROBARDS et alt (1999). *Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits*. Food Chemistry, 66(4), 401.

RODRIGUEZ-CARPENA et alt. (2011) *Avocado (Persea americana Mill.) Phenolics, In Vitro Antioxidant and Antimicrobial Activities, and Inhibition of Lipid and Protein Oxidation in Porcine Patties*

VILLA-RODRIGUEZ et alt. (2010) *Effect of maturity stage on the content of fatty acids and antioxidant activity of 'Hass' avocado*

WANG, BOSTIC and GU (2010) *Antioxidant capacities, procyanidins and pigments in avocados of different strains and cultivars*, Food Chemistry

WARDHANI et alt. (2013) *Inhibition kinetics of lipid oxidation of model foods by using antioxidant extract of fermented soybeans*, Food Chemistry

WORRASINCHAI et alt. (2006) *β -Glucan prepared from spent brewer's yeast as a fat replacer in mayonnaise*, Food Hydrocolloids

Bibliografia Complementària

LLIBRES

GARIBAY, RAMIREZ i MUNGUÍA *Biotecnologia Alimentària* Editorial Limusa, 1993

ARTICLES

ALMAJANO, DELGADO and GORDON (2007) *Albumin causes a synergistic increase in the antioxidant activity of green tea catechins in oil-in-water emulsions*. Food Chemistry, 102(4), pp.1375–1382.

MCCLEMENTS and DECKER (2000) *Lipid Oxidation in Oil-in-Water Emulsions: Impact of Molecular Environment on Chemical Reactions in Heterogeneous Food Systems*

USHIKUBO and CUNHA (2014) *Stability mechanisms of liquid water-in-oil emulsions*, Food Hydrocolloids

RECURSOS ELECTRÒNICS

AGUACATE, Guía de frutas Consumer Eroski <<http://frutas.consumer.es/aguacate>> [18 d'octubre del 2014].

BOE núm. 68, 20 de març del 2014, p. 24086-24088. *Resolució del 7 de març del 2014, de la Direcció General de Treball, per la que es registra i publica la revisió salarial del XVII Conveni col·lectiu general de la indústria química*. <<http://www.boe.es/boe/dias/2014/03/20/pdfs/BOE-A-2014-2971.pdf>> [27 de setembre del 2014].

BORRAJA, Guía de hortalizas y verduras Consumer Eroski
<<http://verduras.consumer.es/documentos/hortalizas/borrajaintro.php>> [18 d'octubre del 2014].

CODEX ALIMENTARIUS <<http://www.codexalimentarius.org/>> [18 d'abril del 2014].

COMPRA MAYONESA FLORA SIN HUEVO

<<https://www.ulabox.com/producto/mayonesa-flora-sin-huevo-calve/4838>> [2 de maig del 2014].

DSC 822, Mettler Toledo <<http://us.mt.com/>> [1 d'octubre del 2014]

E-415, Goma Xantana Additivos Alimentarios <<http://www.aditivos-alimentarios.com/2014/01/e415-goma-xantana.html>> [19 d'octubre del 2014].

INFORMACIÓN SOBRE ADDITIVOS ALIMENTARIOS EUFIC (European Food Information Council) <<http://www.eufic.org/article/es/artid/Informacion-aditivos-alimentarios/>> [20 d'octubre del 2014].

PANREAC Química S.A.U. Productes químics pels sectors farmacèutics, alimentaris i químics <www.panreac.es> [1 d'octubre del 2014].

SIGMA-ALDRICH. Empresa subministradora de Sigma, Aldrich, Fluka i Supelco. Productes per bioquímica, química orgànica i química analítica <www.sigmaaldrich.com> [1 d'octubre del 2014].